JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER,
H. WIELAND, A. WINDAUS UND H. FISCHER

BAND 484.

MIT 35 FIGUREN IM TEXT UND AUF 2 TAFELN.

1930

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1930.

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 484. Bandes.

Seite

Hans Meerwein und Gerhard Hinz. Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung. VI. Über die Methylierung von Alkoholen mittels Diazomethan 1

Ottilie Blum-Bergmann, Zur Kenntnis der alkaliorganischen Verbindungen 26

C. Räth, Über die Isomerie der Derivate des 2-Oxypyridins. VIII. Mitteilung: Über Derivate des Pyridins von A. Binz und C. Räth 52

Fritz Kögl und Hanni Erxleben, Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. X. Über das Xylindein, den Farbstoff des grünfaulen Holzes (II) 65

H. Fischer und A. Rothhaas, Überführung von Mesoporphyrin IX in eine Porphyrin-monopropionsäure, sowie über einige Porphyrin-Synthesen 85

Hans Fischer und Oskar Süs. Über ein Bromvinylpyrrol und seine Umsetzungen 113

Ludwig Orthner und Gertrud Freyss. Beiträge zur Stereochemie organischer Verbindungen. II. Über die räumliche Anordnung der Atome im Pentaerythritmolekül. Mit 10 Figuren im Text 131

Hans Wolfgang Kohlschütter. Zur Morphologie hochmolekularer Stoffe. II. Polyoxymethylenniederschläge aus Lösung. Mit 1 Figur im Text und 24 Figuren auf 2 Tafeln 155

Karl v. Auwers und Maria Seyfried. Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (IV). Über ungesättigte Ketoxime 178

Karl v. Auwers und Maria Seyfried. Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (V). Über substituierte Zimtaldoxime und Zimtsäurenitrile 212

Heinrich Wieland und Bruno Rosenfeld, Triphenyl-chlormethan und Knallsilber 236

K. Fries und K. Schimmelschmidt, Aromatische und hydroaromatische Halogenverbindungen aus β-Naphtol. Ein Beitrag zur Kenntnis des Verlaufes von Substitutionsreaktionen 245

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Auwers, K. v., und M. Seyfried 178, 212.
Blum-Bergman, O. 26.
Erxleben, H., siehe F. Kögl.
Fischer, H., und A. Rothhaas 85.
Fischer, H., und O. Süs 113.
Freyss, G., siehe L. Orthner.
Fries, K., und K. Schimmelschmidt 245.
Hinz, G., siehe H. Meerwein.
Kögl, F., und H. Erxleben 65
Kohlschütter, H. W. 155.
Meerwein, H., und G. Hinz 1.
Orthner, L., siehe G. Freyss 131.
Räth, C. 32.
Rosenfeld, B., siehe H. Wieland.
Rothhaas, A., siehe H. Fischer.
Schimmelschmidt, K., siehe K. Fries.
Seyfried, M., s. K. v. Auwers.
Süs, O., siehe H. Fischer.
Wieland, H., und B. Rosenfeld 236.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

484. Band

Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung. VI.[1] Über die Methylierung von Alkoholen mittels Diazomethan;

von *Hans Meerwein* und *Gerhard Hinz*.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 21. Oktober 1930.)

I.

Im Rahmen der ausführlichen Untersuchungen über den Einfluß der Komplexbildung auf die Eigenschaften und die Reaktionsfähigkeit chemischer Verbindungen haben wir uns mit der Einwirkung von Diazomethan auf Alkohole bei Abwesenheit und in Gegenwart von Katalysatoren beschäftigt. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung wird im folgenden berichtet.

Aliphatisch gebundene Hydroxylgruppen reagieren, soweit bisher bekannt, von wenigen noch zu erörternden Ausnahmen abgesehen *nicht mit Diazomethan.*

So ermittelten wir die folgenden *Zersetzungsgeschwindigkeiten 0,5-proc. alkoholischer Diazomethanlösungen* bei 0°[2]):

[1]) Frühere Mitteilungen: Schriften d. Königsb. Gelehrten-Ges. 3. Jahrg. naturw. Klasse, Heft 5; A. 455, 227 (1927); B. 61, 1840 (1928), 62, 1000 (1929); Ber. d. Ges. z. Beförderung d. Naturw. Marburg, 1929, Heft 5.

[2]) Diese Bestimmungen wurden zum größten Teil von Herrn W. Burneleit ausgeführt.

Digitized by Google

Alkohol	Äthyl	n-Propyl	i-Propyl	n-Butyl
ccm N_2 in 1 Min.	0,3	0,1	0,18	0,18

Präparativ wurde nachgewiesen, daß eine Methylierung des n-*Butylalkohols* auch bei 30-stündiger Einwirkung des Diazomethans nicht erfolgt. Nur die *methyl*alkoholischen Diazomethanlösungen zeigen eine erheblich geringere Beständigkeit.

Auch von verschiedenen anderen Autoren wurde die Indifferenz alkoholischer Hydroxylgruppen gegenüber Diazomethan bestätigt.[1]) Diese Indifferenz ist bedingt durch den nur *schwach ausgeprägten polaren Charakter der OH-Bindung in den Alkoholen.* Dadurch wird eine Spaltung dieser Bindung, wie sie bei der Methylierung der Hydroxylgruppe durch Diazomethan erfolgen muß, ganz gleichgültig, wie man sich den Reaktionsmechanismus im einzelnen vorstellen mag, verhindert.

In einer Reihe früherer Untersuchungen hat der eine von uns gezeigt, *daß schwach polare Verbindungen durch Komplexbildung eine z. T. geradezu erstaunliche Steigerung ihres polaren Charakters erlangen.* Der von Debye in die Molekularphysik eingeführte Begriff der permanenten und induzierten Dipole ermöglicht eine exaktere Vorstellung von der Art und Weise dieser Beeinflussung. Es handelt sich danach um die *Schaffung neuer oder die Vergrößerung schon vorhandener Dipole infolge intermolekularer Induktionswirkung durch das an die betreffende Gruppe herantretende polare Molekül.* Hand in Hand mit der Zunahme der elektrischen Asymmetrie der

[1]) Vgl. Pechmann, B. 28, 857 (1895); Werner, Soc. 115, 1098 (1919); Biltz und Paetzold, A. 433, 86 (1923); Nierenstein, B. 60, 1820 (1927) und die dort angeführte Literatur. Die geringere Beständigkeit alkoholischer Diazomethanlösungen, welche Marshall und Acree (B. 43, 2323) beobachten, dürfte auf katalytisch wirkende Verunreinigungen zurückzuführen sein, die sich auch bei sorgfältigem Arbeiten kaum ganz vermeiden lassen. Aus diesem Grunde zeigen auch die alkoholischen Diazomethanlösungen anfangs eine viel größere Zersetzungsgeschwindigkeit; erst nach 1—2 Stunden erreicht die Stickstoffentwicklung einen konstanten Wert.

Digitized by Google

betreffenden Atombindung wächst, wenigstens bei allen Reaktionen, bei denen eine Aufspaltung dieser Bindung erfolgt, ihre Reaktionsfähigkeit.[1]) Die betreffenden Komplexbildner erweisen sich demgemäß als mehr oder weniger wirksame Katalysatoren.

Es sollte danach möglich sein, auch bei aliphatischen Alkoholen eine Methylierung mit Hilfe von Diazomethan zu erzielen, wenn es gelang, geeignete Komplexbildner aufzufinden, welche die Fähigkeit besitzen, sich an das Sauerstoffatom der OH-Gruppe zu addieren, und damit den Alkoholen einen ausgeprägter sauren Charakter zu verleihen. In einer früheren Abhandlung hat der eine von uns bereits eine teilweise Lösung dieser Aufgabe kurz angedeutet.

II.

Bevor wir jedoch an eine systematische Untersuchung dieser Frage herantreten konnten, galt es festzustellen, ob tatsächlich, wie man auf Grund der bisherigen negativen Versuche annehmen mußte, aliphatisch gebundene Hydroxylgruppen sich *bei Abwesenheit von Katalysatoren* durchweg indifferent gegenüber Diazomethan verhalten. Gewisse von anderer Seite gemachte Beobachtungen schienen bereits darauf hinzudeuten, daß diese Regel nicht in allen Fällen zutrifft. So gelang Nierenstein[2]) die Methylierung des *Glykolmonoacetats* in alkoholischer Lösung. Auch einige *Polysaccharide* und *Glykoside*, wie *Lichenin*, *Stärke*, *Inulin* und *Tannin* sollen sich mit Hilfe von Diazomethan mehr oder weniger vollständig methylieren lassen.[3])

Es war ja auch zu erwarten, daß eine *Aktivierung der alkoholischen Hydroxylgruppe* nicht nur durch Komplexbildung, sondern auch *intramolekular durch Einführung polarer oder leicht polarisierbarer Gruppen* in Nachbarschaft zur Hydroxylgruppe gelingen würde. Ist doch die Leichtigkeit, mit der

---

[1]) Vgl. W. Hückel, Dipolmoment und Reaktionsfähigkeit, Leipzig 1929.

[2]) B. **60**, 1820 (1927).

[3]) Schmidt, B. 58, 1963 (1925); Nierenstein, Spieß und Geake, Soc. **119**, 278 (1921); vgl. hierzu Schmidt, A. **479**, 2 (1930).

Digitized by Google

die Phenole, Enole und Carbonsäuren durch Diazomethan methyliert werden, auf eine derartige intramolekulare Induktionswirkung der Phenyl-, Äthylen- und Carbonylgruppe auf die benachbarte Hydroxylgruppe zurückzuführen.

Diese intramolekulare gegenseitige Induktionswirkung polarer Gruppen klingt mit zunehmender Entfernung der Gruppen voneinander rasch ab. Immerhin schien es bei der Empfindlichkeit, mit der das Diazomethan auf geringe Polaritätsunterschiede der OH-Bindung reagiert, nicht ausgeschlossen, daß die *Einführung polarer oder leicht polarisierbarer Gruppen in α-Stellung zu dem hydroxyltragenden Kohlenstoffatom* genügt, um eine Methylierung aliphatischer Hydroxylgruppen durch Diazomethan zu ermöglichen. Wie die folgenden Versuche zeigen, ist dies in der Tat der Fall. Allerdings ist hierbei die Voraussetzung, daß die Methylierungen bei *Abwesenheit von Äther* erfolgen, da der Äther nach den Untersuchungen von Hantzsch und dem einen von uns die Säuren denaturiert, so daß die im günstigsten Falle nur ganz schwach sauren Alkohole durch Zusatz von Äther ihren sauren Charakter vollständig verlieren. Dadurch, daß die Diazomethanmethylierungen bisher fast ausnahmlos in ätherischer Lösung ausgeführt worden sind, hat man die Methylierbarkeit mancher Alkohole bisher übersehen.

Eine ungefähre Vorstellung von der Größe der Wirkung der einzelnen, für die Aktivierung der Hydroxylgruppe in Betracht kommenden Gruppen gewinnt man durch einen Vergleich der *Dissoziationskonstanten der in α-Stellung substituierten Carbonsäuren*, wie sie in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

	K		*K*
$CH_3 \cdot COOH$	0,0018	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,00134
$HOCH_2 \cdot COOH$	0,0152	$CH_3 \cdot CO \cdot COOH$	0,56
$CH_3OCH_2 \cdot COOH$	0,0335	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,00149
$ClCH_2 \cdot COOH$	0,155	$CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot COOH$	0,00204
$CNCH_2 \cdot COOH$	0,370	$CH_3 \cdot C{\equiv}C \cdot COOH$	0,246
$C_6H_5CH_2 \cdot COOH$	0,00502		

Wie rasch die Wirkung der polaren Gruppen aufeinander mit zunehmender Entfernung abklingt, zeigt folgende Zusammenstellung:

Digitized by Google

	K		*K*
$CH_3 \cdot CHCl \cdot COOH$	0,1465	$CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$	0,0138
$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,0086	$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,00311

Unter Berücksichtigung der aus obiger Zusammenstellung zu entnehmenden Wirkung der verschiedenen polaren Gruppen haben wir folgende Alkohole auf ihre Methylierbarkeit mittels Diazomethan geprüft:

1. Ungesättigte Alkohole	2. Mehrwertige Alkohole und ihre Derivate	3. Halogenalkohole
$CH_2{=}CH \cdot CH_2OH$	$CH_2OH \cdot CH_2OH$	$CH_2Cl \cdot CH_2OH$
$CH{\equiv}C \cdot CH_2OH$	$CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	$CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2OH$
$C_6H_5 \cdot CH_2OH$	$CH_3COO \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	$CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$
	$CCl_3COO \cdot CH_2CH_2OH$	$CCl_3 \cdot CH_2OH$
	$CH_3COO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$	
	$CH_3COO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OCOCH_3$	

4. Cyanhydrine	5. α-Ketonalkohole
$CH_2CN \cdot CH_2OH$	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$
$CH_3 \cdot CH{<}^{CN}_{OH}$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH$

In fast allen Fällen haben wir eine *mehr oder weniger leichte Methylierbarkeit der aufgeführten Alkohole durch Diazomethan* feststellen können. Die Versuchsergebnisse wurden teilweise dadurch kompliziert, daß die aktivierenden Gruppen, wie z. B. die CO- und CN-Gruppe, selbst mit Diazomethan reagieren, namentlich da ihre Reaktionsfähigkeit durch die benachbarte OH-Gruppe infolge der gegenseitigen Induktionswirkung gesteigert ist. Aus diesem Grunde führte z. B. die Untersuchung des Propargylalkohols nicht zu einem positiven Ergebnis.

Die Methylierungen erfolgten im allgemeinen *ohne Anwendung eines Lösungsmittels* durch Einleiten des Diazomethans in die unverdünnte Substanz. Nur in einzelnen Fällen wurde in alkoholischer Lösung methyliert. *Äther verhindert*, wie schon erwähnt, *in allen Fällen die Methylierung*. Aus diesem Grunde gehen die Methylierungen meist nicht zu Ende, da der entstehende Äther die weitere Einwirkung des Diazomethans aufhebt. Im einzelnen ist zu den Versuchen folgendes zu bemerken:

Digitized by Google

1. *Ungesättigte Alkohole. Allylalkohol* reagiert ziemlich lebhaft mit Diazomethan. Wir haben uns in diesem Falle darauf beschränkt, festzustellen, daß die Diazomethanzersetzung in Allylalkohol etwa 10mal so rasch verläuft wie in n-Propylalkohol. Beim *Benzylalkohol* haben wir den entsprechenden Methyläther in einer Ausbeute von 13 Proc. isoliert. Der entstehende Äther verhindert die weitere Einwirkung des Diazomethans.

2. *Mehrwertige Alkohole und ihre Derivate. Glykol* selbst reagiert kaum mit Diazomethan[1]), was wohl zur Hauptsache auf sein sehr geringes Lösungsvermögen für Diazomethan zurückzuführen ist.[2]) Auch der *Glykolmonomethyläther* verhält sich nahezu indifferent gegenüber Diazomethan; in diesem Falle verhindert die Äthergruppe die Methylierung. Dagegen wird das *Glykolmonoacetat*, wie bereits Nierenstein festgestellt hat, durch Diazomethan methyliert. Nach unseren eigenen Versuchen verläuft allerdings die Methylierung bei weitem nicht so glatt, wie es Nierenstein beschreibt. Bei der Methylierung in äthylalkoholischer Lösung entstehen infolge einer Umesterung reichliche Mengen von *Essigsäureäthylester* und *Glykol*. Bei der Methylierung des unverdünnten Esters beobachteten wir das Auftreten von *Essigsäuremethylester*, dessen Entstehung vorläufig noch nicht ganz klar ist. Die Ausbeute an dem *Acetat des Glykolmonomethyläthers* war in beiden Fällen nur gering (etwa 12 Proc.). Nicht viel günstiger verlief die Methylierung des

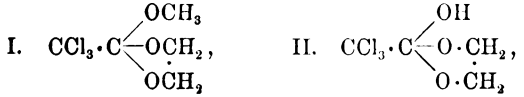
[1]) Vgl. Nierenstein, B. 60, 1820 (1927).

[2]) Von anderen mehrwertigen Alkoholen haben wir noch den *Pentaerythrit* auf sein Verhalten gegenüber Diazomethan geprüft, da Böeseken (R. 30, 400) eine überraschend hohe Leitfähigkeit für diesen Alkohol angibt. Der Wert ist etwa 10—20mal höher, als bei den übrigen mehrwertigen Alkoholen. Die Einwirkung des Diazomethans auf den in 90-proc. Alkohol gelösten Pentaerythrit verläuft sehr träge. Das nach der Behandlung mit einem sehr großen Überschuß von Diazomethan (3 g auf 0,5 g Pentaerythrit) erhaltenen Reaktionsprodukt enthielt nur 3,2 Proc. OCH_3 gegenüber 20,3 Proc. berechnet für 1 OCH_3. Wir haben daraufhin die Leitfähigkeit der wäßrigen Pentaerythritlösung nachgeprüft, und einen 5—6mal kleineren Wert gefunden, als Böeseken. Der Pentaerythrit unterscheidet sich also in dieser Hinsicht nicht von den übrigen Glykolen.

Digitized by Google

α-Monacetins. Hier wurden 25 Proc. eines noch nicht ganz reinen *α-Monacetin-monomethyläthers* (wahrscheinlich des *β*-Äthers) isoliert. Die Methylierung des *α,α-Diacetins* scheiterte überraschenderweise daran, daß der größte Teil des Diazomethans unter Polymethylenbildung zersetzt wird.

Da wir annahmen, daß die Glykolester stärkerer Säuren bessere Ergebnisse liefern würden, untersuchten wir das *Mono-trichloracetylglykol*, $CCl_3COOCH_2 \cdot CH_2OH$. Dasselbe reagiert in der Tat außerordentlich lebhaft mit Diazomethan. Das Reaktionsprodukt von der erwarteten Zusammensetzung des Methyläthers scheidet sich sofort in schön krystallinischer Form ab. Die Eigenschaften der Verbindung entsprechen jedoch durchaus nicht der Formel $CCl_3COO \cdot CH_2 \cdot CH_2OCH_3$. Sie wird von siedendem Wasser und $^n/_1$-Natronlauge kaum angegriffen, dagegen rasch beim Erhitzen mit $^n/_4$-Salpetersäure zersetzt. Das alles spricht für das Vorliegen eines Orthoesters von der Formel I. Es ist anzunehmen, daß schon das *Monotrichloracetyl-glykol* zyklische Struktur besitzt (II), also ein *Orthosäurederivat* darstellt. Dadurch wird auch die saure Natur dieses Esters,



der so gewissermaßen als ein Derivat des Trichloräthylalkohols erscheint, verständlich. Wir beabsichtigen die Monoester mehrwertiger Alkohole von diesem Gesichtspunkt aus eingehend zu untersuchen, da wir uns von dieser Untersuchung nähere Einblicke in den Mechanismus der bekannten Acylwanderungen bei mehrwertigen Alkoholen versprechen.[1])

3. *Halogenierte Alkohole. Äthylenchlorhydrin*, *α-Monochlorhydrin* und *α,α'-Dichlorhydrin* reagieren mit zunehmender Leichtigkeit mit Diazomethan unter Bildung der ent-

[1]) Auch die von Kubota und Perkin [Soc. 127, 1889 1925)] beobachtete Wanderung der Acetylgruppe bei der Methylierung des 2-Acetylalizarins erscheint nunmehr verständlich. Vgl. auch die neuerdings aufgefundenen Orthosäurederivate verschiedener Zuckerarten (Freudenberg, Naturwiss. 18, 393; Haworth, Hirst und Teece, Soc. 1930, 1405).

Digitized by Google

sprechenden Methyläther. Beim α-Monochlorhydrin wurde der Mono- und Di-äther in reinem Zustande isoliert. Daß sich der *Trichloräthylalkohol* ebenfalls glatt methylieren läßt, wurde bereits früher mitgeteilt.[1])

4. *Cyanhydrine.* Die Einwirkung des Diazomethans auf *Äthylen-cyanhydrin* verläuft recht energisch. Neben dem erwarteten Methyläther entstehen infolge einer Anlagerung des Diazomethans an die Cyangruppe basische Verbindungen von intensivem pyridinartigem Geruch. Auf Grund einer Methoxylbestimmung hatten sich 52 Proc. Methyläther gebildet. In reinem Zustande ließ sich der Äther infolge der störenden Nebenprodukte nur in einer Ausbeute von etwa 25 Proc. isolieren. Auch das *Acetaldehydcyanhydrin* reagiert sehr lebhaft mit Diazomethan. Den erwarteten Methyläther erhielten wir in einer Ausbeute von etwa 20 Proc. Die Methylierung wird durch zahlreiche Nebenreaktionen gestört. Auch hier bilden sich pyridinartig riechende, basische Verbindungen, welche sich leicht zu einer dunklen, harzartigen Masse polymerisieren. Außerdem wird das Acetaldehyd-cyanhydrin teilweise in seine Komponenten gespalten. Die Methylierungsprodukte der Blausäure vermochten wir nicht zu fassen, dagegen isolierten wir als Methylierungsprodukte des Acetaldehyds Aceton, das weiterhin zum Teil in as-Dimethyläthylenoxyd und Methyläthylketon übergegangen war.[2])

5. *α-Ketonalkohole. Acetylcarbinol* und *Benzoylcarbinol* (letzteres in Chloroformlösung) reagieren äußerst energisch mit Diazomethan.[3]) Hierbei entstehen jedoch nur sehr geringe Mengen an Methyläthern; vielmehr erhält man als Hauptprodukte der Reaktion in einer Ausbeute von 50 bis 60 Proc. die *homologen Ketole*:

$$CH_3.CO.CH_2OH \longrightarrow CH_3.CH_2.COCH_2OH$$
$$C_6H_5.COCH_2OH \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CO.CH_2OH.^4)$$

[1]) B. 62, 1006 (1929) Anm.

[2]) Vgl. H. Meerwein u. W. Burneleit, B. **61**, 1840 (1928).

[3]) Nach Nierenstein u. Geake [Soc. **107**, 1491 (1915)] soll das Benzoylcarbinol nicht mit Diazomethan reagieren.

[4]) Es ist nicht ausgeschlossen, daß die α-Ketole nicht ganz rein

Digitized by Google

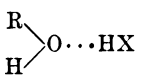
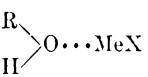
Diese unerwartete und vielleicht auch präparativ wertvolle Reaktion wird zur Zeit genauer untersucht; über die Ergebnisse soll im Zusammenhang mit einer systematischen Untersuchung über die Einwirkung von Diazomethan auf Ketone berichtet werden.

Die vorstehenden Untersuchungen haben gezeigt, daß aliphatische Hydroxylgruppen auch bei Abwesenheit von Katalysatoren durch Diazomethan mehr oder weniger leicht methyliert werden, wenn sich in Nachbarschaft zum Hydroxyl eine polare oder leicht polarisierbare Gruppe befindet.

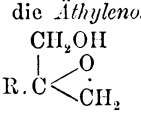
III.

Nach Klarstellung dieser Verhältnisse konnten wir an die zweite, für uns wichtigere Aufgabe herantreten: die Aktivierung alkoholischer Hydroxylgruppen durch Komplexbildung, oder mit anderen Worten die *Methylierung aliphatischer Alkohole mittels Diazomethan in Gegenwart von Katalysatoren.*[1])

Als geeignete Komplexbildner kamen hierfür nur stark polar gebaute Verbindungen in Frage, also in erster Linie *Säuren* und *Salze* bzw. die Haloide der den Metallen nahestehenden Metalloide. Von diesen ist bekannt, daß sie sich leicht an das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe unter Bildung von Molekülverbindungen der allgemeinen Formel

 bzw.  addieren.[2])

sind, sondern geringe Mengen der isomeren β-Ketonalkohole $R.CO.CH_2.CH_2OH$ vielleicht auch die *Äthylenoxyde*



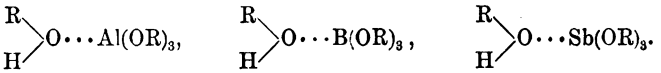
enthalten. Hierüber muß die weitere Untersuchung Klarheit schaffen.

[1]) Die wenigen bisher vorliegenden Versuche, die Diazomethanmethylierung katalytisch zu beschleunigen, waren von dem Bestreben geleitet, die Reaktionsfähigkeit des Diazomethans zu erhöhen. So haben Herzig und Schönbach, M. 33, 677 (1912) *amorphes Bor* als Katalysator vorgeschlagen. Das hat natürlich den Nachteil, daß der größte Teil des Diazomethans, ohne methylierend zu wirken, katalytisch zersetzt wird.

[2]) Vgl. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen S. 38ff.

Digitized by Google

Eine dritte wichtige Klasse geeigneter Komplexbildner hat der eine von uns kürzlich in den *Metallalkoholaten* und *Orthosäureestern* aufgefunden[1]), von denen sich eine ganze Reihe mit Alkoholen zu sogen. *Alkoxosäuren* vereinigen, z. B.:



Es wird im folgenden gezeigt werden, daß in der Tat alle diese Verbindungen wirksame Katalysatoren für die Methylierung aliphatischer Hydroxylgruppen mit Hilfe von Diazomethan darstellen.

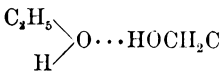
1. *Säuren.* Daß Alkohole unter dem katalytischen Einfluß von Säuren durch Diazomethan methyliert werden, geht bereits aus den Arbeiten von Marshall und Acree[2]) hervor. Dieselben fanden, daß bei der Titration von Diazomethan mit *alkoholischer* Salzsäure oder Nitrobenzoesäure stets niedrigere Werte gefunden werden, als bei der Titration in *ätherischer* Lösung. Z. B. ergab eine Diazomethanlösung bei der Titration mit *alkoholischer* Nitrobenzoesäure 0,0329 g, mit *ätherischer* 0,0467 g Diazomethan, was darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil des Diazomethans zur Methylierung des Alkohols verbraucht wird.

Als Katalysatoren zur Methylierung der Alkohole sind diese Säuren zu stark, sie werden zu rasch selbst durch Diazomethan methyliert und damit unwirksam. Dagegen erwiesen sich die ganz schwach sauren *α-halogenierten Alkohole*, wie das *Äthylenchlorhydrin*, das *Dichlorhydrin* und der *Trichloräthylalkohol*, als brauchbare Katalysatoren. Allerdings werden auch diese halogenierten Alkohole, wie weiter oben gezeigt wurde, durch Diazomethan methyliert und daher mit der Zeit unwirksam. Immerhin gelang es, in Gegenwart dieser Alkohole 10—15 Proc. n-*Propylalkohol* bzw. n-*Butylalkohol* in ihre Methyläther überzuführen. Daß die Methylierung nicht weiter geht, liegt zum großen Teil daran, daß der entstehende Äther die Katalysatoren unwirksam macht. Uns erscheint dieses Ergebnis besonders deshalb bemerkenswert, weil hier auf chemischem Wege

[1]) A. **476**, 120 (1929). [2]) B. **43**, 2329 (1910).

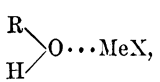
Digitized by Google

gezeigt wird, daß zwei einander so nahe verwandte Stoffe, wie Alkohol und Äthylenchlorhydrin, sich gegenseitig beeinflussen. An eine echte Molekülverbindung im gewöhnlichen Sinne, etwa von der Formel



wird man hierbei kaum denken können. Vielmehr handelt es sich um eine jener, durch elektrostatische Kräfte bedingten gegenseitigen Beeinflussungen, wie sie polar gebaute Moleküle in Lösung ganz allgemein aufeinander ausüben. Der Effekt dieser gegenseitigen Beeinflussung ist, wie man sieht, im Wesen gleichartig mit der Wirkung der Komplexbildung; in beiden Fällen handelt es sich um die *Vergrößerung des elektrischen Moments der polaren Atomgruppe durch intermolekulare Induktionswirkung.* Uns erscheint die vorliegende Beobachtung aus dem Grunde besonders bemerkenswert, weil man sich in diesem Fall eine exakte Vorstellung von dem Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf und die Geschwindigkeit einer Reaktion machen kann und weil es möglich ist, diese Beeinflussung mit Hilfe *chemischer* Methoden einwandfrei nachzuweisen.

2. *Salze.* Daß sich eine ganze Reihe von Salzen in Alkoholen mit *saurer* Reaktion auflösen unter Bildung von Komplexen der allgemeinen Formel



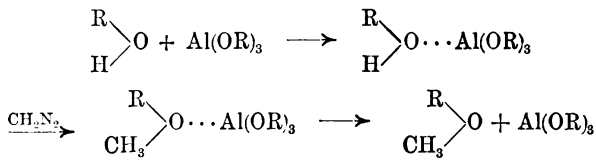
hat der eine von uns in einer früheren Abhandlung kurz erwähnt.[1]) Hierher gehören z. B. die folgenden Metallchloride: $MgCl_2$, $CaCl_2$, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $PtCl_4$, $ZnCl_2$ u. a. Leider sind alle diese Salze in alkoholischer Lösung, wenn auch meist nur zu einem ganz minimalen Betrage, alkoholytisch gespalten. Bei der Einwirkung von Diazomethan auf diese alkoholischen Salzlösungen wird die abgespaltene Salzsäure dauernd in Form von Chlormethyl entfernt. Dadurch schreitet die Alkoholyse weiter fort, so daß sich

[1]) A. 455, 235, Anm. 3 (1927).

Digitized by Google

meist schon nach ganz kurzer Zeit die in Alkohol schwer löslichen *Metall-chloralkoholate* bzw. *Metallalkoholate* abscheiden.[1]) Damit hört natürlich ihre katalytische Wirksamkeit auf. $HgCl_2$ wird von Diazomethan reduziert. Platinchlorid und Nickelchlorid zersetzen das Diazomethan katalytisch unter Bildung von Polymethylen. Namentlich das Platinchlorid wirkt selbst in starker Verdünnung geradezu explosionsartig.[2]) $CrCl_3$, $CuCl_2$, $CaCl_2$, $CoCl_2$ und $MnCl_2$ scheiden sich rasch als schwerlösliche Alkoholate bzw. Halogenalkoholate aus. Als einigermaßen brauchbare Katalysatoren erwiesen sich $ZnCl_2$, $MgCl_2$ und $FeCl_3$. In Gegenwart dieser Salze gelingt es, den n-*Butylalkohol* zu etwa 25 Proc. in den *Methyläther* überzuführen; dann erlahmt auch die Wirkung dieser Katalysatoren.

3. *Metallalkoholate* und *Orthosäureester.* Von den zahlreichen Metallalkoholaten und Orthosäureestern, welche sich mit saurer Reaktion in Alkoholen auflösen, und demgemäß sämtlich eine katalytische Methylierung der Alkohole mit Diazomethan bewirken, haben wir nur die *Aluminiumalkoholate*, *Borsäureester* und *Antimonigsäureester* genauer untersucht. Der Mechanismus dieser katalytischen Methylierung der Alkohole mit Diazomethan ist vollkommen durchsichtig:



Die entstehenden Methyläther haben keine oder höchstens eine sehr geringe Neigung, sich mit Metallalkoholaten

[1]) Damit ist eine bequeme Methode gegeben, *alkoholunlösliche* Metallalkoholate und Halogenalkoholate in reinem Zustande darzustellen, was auf anderem Wege nicht möglich ist. Auch die schrittweise Verfolgung der Alkoholyse von Metallchloriden, vgl. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 394, wird auf diesem Wege gelingen. Wir beabsichtigen, diese Reaktion weiter zu verfolgen.

[2]) Die Untersuchung der katalytischen Zersetzung aliphatischer Diazoverbindungen möchten wir uns vorbehalten.

Digitized by Google

und Orthosäureestern zu vereinigen. Letztere werden demnach nach erfolgter Methylierung der Alkoxosäuren wieder freigegeben, so daß man mit sehr geringen Katalysatormengen (1—5 Proc.) auskommt. Es lassen sich leicht Ausbeuten von 80—85 Proc. der Theorie erzielen. Am günstigsten wirken die Aluminiumalkoholate, dann kommen die Antimonigsäure-ester und Borsäure-ester. Dies entspricht der früher festgestellten Leichtigkeit, mit der sich diese Alkoxyde an Alkohole addieren. Mit zunehmendem Molekulargewicht der Alkohole nimmt ihre Neigung, sich mit Alkoxyden zu vereinigen, ab, ebenso beim Übergang von den primären zu den sekundären Alkoholen.[1]) In gleichem Sinne verringert sich die katalytische Wirkung der Alkoxyde. So betrug die Ausbeute an Methyläthern, bei Verwendung von 5 Proc. Borsäureester als Katalysator, beim Äthylalkohol 69 Proc., beim n-Propylalkohol 24,7 Proc. der Theorie; Isopropylalkohol ließ sich nur in Gegenwart von Aluminiumalkoholat methylieren (Ausbeute 74 Proc.). Bei der Verwendung von Borsäureestern macht sich außerdem die bereits früher erwähnte starke Polymethylenbildung störend bemerkbar.

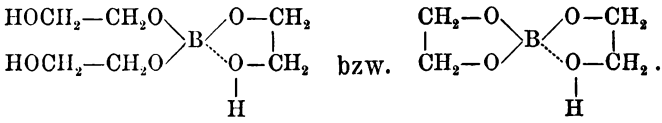
Eine präparative Bedeutung dürfte diesen katalytischen Methylierungen, ebenso wie den weiter oben beschriebenen, höchstens in wenigen Spezialfällen zukommen.

Die Methylierung der Alkohole in Gegenwart von Alkoxyden führt mit einer kleinen Abänderung zu einer Methode zur *katalytischen Methylierung mehrwertiger Alkohole mittels Diazomethan.* Es ist bekannt, daß mehrwertige Alkohole mit Borsäure und in geringerem Umfang auch mit arseniger Säure[2]) relativ stark saure Komplexe geben, welche auch bei mäßiger Verdünnung mit Wasser beständig sind. Auf Grund der Böesekenschen Untersuchungen und auf Grund eigener Arbeiten[3]) muß man diesen komplexen Säuren folgende Formeln zuerteilen:

---

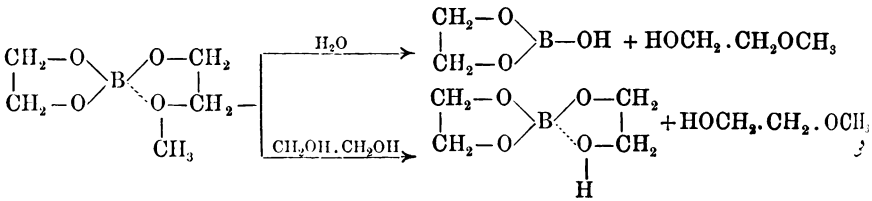
[1]) Vgl. A. 476, 121 (1929).
[2]) Auerbach, Z. a. CH. 37, 362 (1903).
[3]) Vgl. A. 476, 126 (1929).

Digitized by Google



Vom dreiwertigen Arsen leiten sich gleichartig gebaute Säuren ab. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um *intramolekulare Alkoxosäuren.* Das saure, titrierbare Wasserstoffatom dieser Säuren gehört demnach dem Glykol an und nicht der Borsäure bzw. arsenigen Säure.

Mit Diazomethan lassen sich diese cyclischen Alkoxosäuren ebenso leicht methylieren, wie die acyclischen. Da die entstehenden Ester dieser Säuren, ebenso wie bei den acyclischen Alkoxosäuen, weniger beständig sind, als die zugrunde liegenden Säuren, werden sie durch Wasser oder überschüssiges Glykol leicht gespalten:



Infolgedessen muß man *Glykole und andere mehrwertige Alkohole in Gegenwart von Borsäure oder arseniger Säure mit Diazomethan methylieren können.* Dies ist in der Tat der Fall. Wir haben bisher nur einen orientierenden Versuch nach dieser Richtung hin angestellt, der zudem, wie sich im Verlaufe des Versuchs herausstellte, in apparativer Hinsicht wenig glücklich angelegt war. Daher war die Ausbeute an *Glykol-monomethyläther* nur gering. Wir halten es jedoch nicht für ausgeschlossen, daß sich diese Methode bei weiterer Ausarbeitung zu einem wertvollen Methylierungsverfahren mehrwertiger Alkohole, insbesondere der Zucker, ausgestalten lassen wird.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir ehrerbietigst für die gewährte Unterstützung.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

I. Einwirkung von Diazomethan auf Alkohole bei Abwesenheit von Katalysatoren.

1. *Benzylalkohol.*

In 30 g Benzylalkohol (Siedep.$_{15}$ 97,5—98°) wurden 5 g Diazomethan (ber. 12) eingeleitet. Die Stickstoffentwicklung betrug anfangs 10 ccm in 10 Minuten, verlangsamte sich jedoch bald, so daß nach dem Einleiten des fünften Gramms Diazomethan die Lösung nach 4 Tagen noch nicht vollständig entfärbt war. Durch Fraktionierung des Reaktionsproduktes konnten 4,5 g *Benzylmethyläther* vom Siedep. 169—175° isoliert werden.

2. *Mehrwertige Alkohole und ihre Derivate.*

a) *Glykolmonacetat.*[1]) *Methylierung in alkoholischer Lösung.* In eine Auflösung von 15 g Glykolmonoacetat (Siedep. 182°, richtige Verseifungszahl) wurden insgesamt 6,5 g Diazomethan eingeleitet (ber. 6,1 g). Das Diazomethan wird nur sehr langsam verbraucht. Bei der Aufarbeitung wurden folgende Produkte erhalten:

I. Siedep. 75—80° 4 g, Essigsäureäthylester,
II. Siedep. 120—140° 2 g, Glykolmonomethyläther (unrein)[2]),
III. Siedep. 140—160° 4 g, Acetat des Glykolmonomethyläthers (unrein),
IV. Siedep. 180—190° 4 g, unverändertes Glykolmonoacetat,
V. Siedep. 190—193° 1 g, Glykol.

Methylierung bei Abwesenheit von Alkohol. Um die durch die Umesterung entstehende Komplikation zu vermeiden, wurde der gleiche Versuch wie oben mit unverdünntem Glykolmonoacetat durchgeführt; auch hier verlief die Methylierung äußerst träge, 1 g Diazomethan wurde durchschnittlich in 2—3 Tagen verbraucht. Durch mehrfache Destillation des Reaktionsproduktes konnten folgende Fraktionen abgetrennt werden:

---

[1]) Vgl. Nierenstein, B. 60, 1820 (1927).

[2]) Für das Acetat des Glykolmonomethyläthers wird in der Literatur [Palomaa, B. 35, 3300 (1902)] der Siedep. 145° angegeben.

Digitized by Google

I. Siedep. 60—70° 1 g, Essigsäure*methyl*ester (?),
II. Siedep. 140—150° 2 g, Acetat des Glykolmonomethyläthers,
III. Siedep. 180—186° 6 g, unverändertes Glykolmonoacetat.

Daneben waren geringe Mengen Glykolmono- und dimethyläther entstanden, doch gelang es nicht, dieselben einwandfrei zu identifizieren. Die Methoxylbestimmung führt bei allen diesen Substanzen nicht zu brauchbaren Resultaten, da das Glykol durch die Jodwasserstoffsäure zu Jodäthyl reduziert wird, und daher zu hohe Methoxylwerte gefunden werden. Die von Nierenstein mitgeteilte Analyse seines Glykolmonoacetat-methyläthers ist daher wertlos.

b) *α-Monacetin.* Dasselbe wurde aus technischem Monacetin herausfraktioniert (Siedep.$_{18}$ 158°). Es enthielt nach der Verseifungszahl geringe Mengen Diacetin und, da es sich in Chloroform nicht ganz klar löste, etwas Glycerin.

In 15 g α-Monacetin wurden 7 g Diazomethan eingeleitet. Die Methylierung verläuft träge. 1 g Diazomethan wird etwa innerhalb eines Tages verbraucht. Nach dem Einleiten des siebenten Gramms bleibt die Lösung längere Zeit gelb gefärbt. Durch mehrfache Destillation ließen sich aus dem Reaktionsprodukt 4,5 g *α-Monacetin-monomethyläther* vom Siedep.$_{18}$ 126—129° isolieren.

0,9380 g Subst. verbrauchten beim Erhitzen 6,55 ccm $^n/_1$-Lauge, ber. 6,33 ccm. — 0,1933 g Subst.: 0,3410 g CO_2, 0,1378 g H_2O.

$C_6H_{12}O_4$ Ber. C 48,7 H 8,1 Gef. C 48,1 H 8,0.

Daneben war anscheinend etwas *α-Monacetin-dimethyläther* (Siedep.$_{18}$ 100—110°) entstanden; 8 g Monacetin wurden unverändert zurückgewonnen.

c) *Mono-trichloracetyl-glykol* (II). In 30 g flüssiges Äthylenoxyd wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz 42 g Trichloressigsäure portionsweise eingetragen. Die Umsetzung erfolgt sofort. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden 15 g *Trichloracetylglykol* als farbloses Öl vom Siedep.$_{12}$ 130—140° erhalten. Das Produkt enthielt, wie die folgende Chlorbestimmung zeigt, ein wenig Glykol, dessen Bildung sich nicht vollkommen vermeiden ließ.

0,2550 g Subst.: 0,5085 g AgCl.

$C_4H_5O_3Cl_3$ Ber. Cl 51,33 Gef. Cl 49,4.

Digitized by Google

In 12 g des obigen Esters wurden insgesamt 6 g Diazomethan eingeleitet. Dasselbe wird sofort verbraucht. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich gelb (kein Diazomethan) und gleichzeitig scheidet sich das Methylierungsprodukt in Form prachtvoller Nadeln ab. Ausbeute 5 g. Der *Trichloracetyl-glykolmethyläther* (I) krystallisiert aus Alkohol in farblosen, prismatischen Tafeln vom Schmelzp. 77—78°.

0,1243 g Subst.: 0,2393 g AgCl. — 0,1301 g Subst.: 0,1308 g CO_2, 0,0379 g H_2O.

$C_5H_7O_3Cl_3$	Ber.	C 27,1	H 3,16	Cl 48,08
	Gef.	„ 27,4	„ 3,26	„ 47,65.

Die Verbindung ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und besitzt einen campherartigen Geruch. Durch Kochen mit Wasser und $^n/_1$-Lauge wird sie nicht verändert, dagegen wird sie schon durch $^n/_4$-Salpetersäure unter Abspaltung von Trichloressigsäure verseift.

3. *Halogenierte Alkohole.*

a) *Äthylenchlorhydrin.* In 15 g Äthylenchlorhydrin wurden nach und nach 8 g Diazomethan eingeleitet. Die Reaktion verläuft anfangs sehr energisch, verlangsamt sich aber bald. Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes wurden 8 g *Äthylenchlorhydrin-methyläther* vom Siedep. 91° erhalten[1]; 3,5 g Äthylenchlorhydrin wurden unverändert zurückgewonnen.

b) *α-Monochlorhydrin.* In 30 g α-Monochlorhydrin (Siedep.$_{12}$ 116°, $d_0^0 = 1{,}336$) wurden 15 g Diazomethan eingeleitet. Das Diazomethan wird sofort verbraucht; erst beim Einleiten des 13. Gramms trat eine vorübergehende Gelbfärbung des Reaktionsgemisches auf. Durch vielfaches Fraktionieren unter Verwendung eines Widmeraufsatzes gelang es, 2,5 g *α-Monochlorhydrin-monomethyläther* $CH_2Cl.CH(OCH_3).CH_2OH$ und 2,3 g *α-Monochlorhydrin-dimethyläther* $CH_2Cl.CH(OCH_3).CH_2(OCH_3)$ in reiner Form zu isolieren. 10,5 g Monochlorhydrin worden unverändert zurückgewonnen. Bei einem zweiten Versuch, bei dem die doppelte Menge Diazomethan

[1]) Vgl. Fileti und de Caspari, Gazz. 27, II, 293 (1897).

Digitized by Google

angewandt wurde (28 g Diazomethan auf 30 g Monochlorhydrin), wurden 2 g Monomethyläther und 12 g Dimethyläther in reinem Zustande isoliert. Die Methylierung verläuft bis zum Schluß sehr glatt.

Der *α-Monochlorhyrin-monomethyläther* bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 171—172° und $d_0^0 = 1{,}1832$.

0,1294 g Subst.: 0,1820 g CO_2 und 0,0860 g H_2O.

$C_4H_9O_2Cl$ Ber. C 38,52 H 7,3 Gef. C 38,36 H 7,44.

Eine Entscheidung darüber, ob der *α*-Äther oder *β*-Äther vorliegt, haben wir nicht getroffen. Wir halten das Vorliegen des *β*-Äthers für wahrscheinlicher, da das Chloratom das benachbarte Hydroxyl sicherlich bei weitem am stärksten aktiviert.

Für den *α-Monochlorhydrin-dimethyläther* fanden wir den Siedep. 156—158° und $d_0^0 = 1{,}1105$.

0,0854 g Subst.: 0,1344 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.

$C_5H_{11}O_2Cl$ Ber. C 43,29 H 8,01 Gef. C 42,92 H 794.

Der Dimethyläther ist bereits von Blanchard[1]) beschrieben; seine Angaben: Siedep. 156—157°, $d_{15} = 1{,}088$, stimmen mit unseren Befunden gut überein.

Daß bei der Methylierung des *α*-Monochlorhydrins so leicht der Dimethyläther entsteht, hat uns anfänglich überrascht, da wir nur die Aktivierung des dem Chloratom benachbarten Hydroxyls erwartet hatten. Erst die Beobachtung, daß das Monochlorhydrin ganz allgemein die Methylierung alkoholischer Hydroxylgruppen durch Diazomethan katalysiert, macht dieses Ergebnis verständlich.

α,γ-Dichlorhydrin. In 30 g *α,γ*-Dichlorhydrin (Siedep. 172°) wurden 10 g Diazomethan eingeleitet. Dasselbe wird augenblicklich verbraucht. Durch Destillation konnten 26 g *α,γ-Dichlorhydrin-methyläther* vom Siedep. 159,5—161,5 isoliert werden.

0,3679 g Subst.: 0,4456 g CO_2 und 0,1836 g H_2O. — 0,1440 g Subst.: 0,2866 AgCl.

$C_4H_8O_2Cl_2$ Ber. C 33,54 H 5,65 Cl 49,62
Gef. „ 33,03 „ 5,85 „ 49,25.

[1]) Bl. [4] 41, 831 (1927).

Digitized by Google

Methoxylbestimmungen liefern bei allen diesen Verbindungen viel zu hohe Werte, da Mono- und Di-chlorhydrin ebenso wie Glycerin zu Isopropyljodid reduziert werden.

Der α,γ-Dichlorhydrin-methylester ist bereits von Hess und Fink[1]) sowie von Fairbourne[2]) beschrieben worden. Die Angaben dieser Autoren stimmen mit unseren Beobachtungen überein.

4. *Cyanhydrine.*

a) *Äthylencyanhydrin.* In 15 g Äthylencyanhydrin (Siedep.$_{15}$ 117—119°) wurden 10 g Diazomethan eingeleitet. Dasselbe wird anfänglich sehr rasch verbraucht; die Lösung färbt sich gelb und schließlich rotbraun. Das Reaktionsprodukt riecht intensiv pyridinartig und löst sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. Der Methoxylgehalt wurde zu 19 Proc. gefunden, was einem Gehalt von 52 Proc. Äthylencyanhydrinmethyläther entspricht. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I:	Siedep.$_{13}$	32— 52°	1 g,
Fraktion II:	Siedep.$_{13}$	54— 58°	5,5 g,
Fraktion III:	Siedep.$_{13}$	90—110°	3,9 g,
Rückstand			7,5 g.

Fraktion II enthält den gesuchten *Äthylencyanhydrinmethyläther* $CN.CH_2.CH_2OCH_3$. Er wurde durch zweimalige Destillation über Sulfanilsäure von anhaftenden basischen Bestandteilen befreit und bildet dann ein farbloses, mit Wasser mischbares Öl vom Siedep. 162—164°; Ausbeute an reinem Äther 4,1 g.

0,2043 g Subst.: 29,2 ccm N_2 (15°, 745 mm). — 0,1091 g Subst. verbrauchten: 12,7 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

C_4H_7ON Ber. N 16,44 OCH_3 36,4 Gef. N 16,4 OCH_3 36,1.

Die nebenher entstehenden basischen Reaktionsprodukte vermochten wir wegen ihrer leichten Veränderlichkeit nicht in reinem Zustande zu isolieren. Dagegen gewannen wir durch Einleiten von Salzsäure in die Chloroformlösung des Methylierungsproduktes ein krystallinisches *Chlorhydrat* von der Zusammensetzung $C_4H_7ON_3$, HCl. Die zugehörige Base ist

[1]) Ber. 48, 2003 (1915). [2]) Soc. 1929, 2232.

Digitized by Google

demnach durch direkte Vereinigung des Äthylencyanhydrins mit Diazomethan entstanden: $C_3H_5ON + CH_2N_2 = C_4H_7ON_3$.

0,1096 g Subst.: 7,5 ccm $AgNO_3$. — 0,0875 g Subst.: 20,3 ccm N_2 (15°, 746 mm). — 0,0978 g Subst.: 0,1133 g CO_2 und 0,0517 g H_2O.

$C_4H_5ON_3Cl$	Ber.	C 32,1	H 5,4	N 28,1	Cl 23,75
	Gef.	„ 31,6	„ 5,9	„ 26,8	„ 24,76.

b) *Acetaldehydcyanhydrin.* In 30 g Acetaldehydcyanhydrin (Siedep.$_{10}$ 80—80,5°) wurden 20 g Diazomethan eingeleitet; dasselbe wird rasch verbraucht, während das Reaktionsgemisch eine braunrote Farbe annimmt. Das Reaktionsprodukt riecht intensiv pyridinartig. Bei der Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I, Siedep. 32—60°	4,8 g
Fraktion II, Siedep. 60—77°	5,4 g
Fraktion III, Siedep. 80—113°	10,9 g
Rückstand	16 g.

Fraktion III enthält den erwarteten *Acetaldehydcyanhydrinmethyläther* $CH_3CH\langle^{OCH_3}_{CN}$. Durch zweimalige Destillation über Sulfanilsäure wurde der Äther in reiner Form von folgenden Eigenschaften erhalten:

Siedep. 113—115°, $d_4^{20} = 0{,}8942$, n_D^{20} 1,3825.

0,1159 g Subst.: 13,5 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0,2223 g Subst.: 0,4568 g CO_2 und 0,1691 g H_2O. — 0,1967 g Subst.: 27.8 ccm N_2 (22°, 745,5 mm).

C_4H_7ON	Ber.	C 56,46	H 8,24	N 16,4	OCH_3 36,5
	Gef.	„ 56,05	„ 8,51	„ 15,9	„ 36,1.

Der Acetaldehydcyanhydrin-methyläther ist bereits von Gauthier[1]) dargestellt worden; er gibt folgende physikalischen Daten an:

Siedep. 118°, $d_4^{20} = 0{,}893$, $n_D^{20} = 1{,}382$.

Abgesehen vom Siedepunkt stimmen seine Angaben mit unseren Befunden vorzüglich überein.

Fraktion I enthält neben basischen Bestandteilen as-*Dimethyläthylenoxyd* und *Aceton*. Zum Nachweise der beiden Substanzen hydrolysierten wir das Oxyd durch Schütteln mit ganz verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Ausfällen der Schwefelsäure mit Barytwasser wurde das Aceton mit

[1]) A. ch. (8), 16, 315 (1909).

Digitized by Google

Wasser abdestilliert, mit Kaliumcarbonat abgeschieden und durch seinen Geruch und sein p-Nitrophenylhydrazon (Schmelzp. 149—150°) identifiziert. Das nach dem Abdestillieren des Acetons und Wassers zurückbleibende as-Dimethyläthylen-glykol siedete unter 37 mm bei 105—110° (0,9 g). Zu seiner Identifizierung führten wir es durch Erwärmen mit 20-proc. Schwefelsäure in Isobutyraldehyd über, der sich leicht durch seinen Geruch, seine reduzierenden Eigenschaften und sein p-Nitrophenylhydrazon (Schmelzpunkt 131,5—132,5°) charakterisieren ließ.

Fraktion II enthält außer den in der ersten Fraktion nachgewiesenen Stoffen noch ein höhersiedendes Keton. Das wie oben angegeben vom Äthylenoxyd befreite Ketongemisch (1,2 g) siedete von 63—73° und lieferte ein Semicarbazon, das unscharf zwischen 140—160° schmolz. Der in Ligroin am schwersten lösliche Anteil zeigte den Schmelzpunkt 138—146°, der demjenigen des *Methyläthylketon-Semicarbazons* 137,5—138,5° nahekommt. Eine vollständige Reinigung gelang nicht, doch ist das Vorliegen des Methyläthylketons sehr wahrscheinlich.

5. *α-Ketonalkohole.*

a) *Acetylcarbinol.* In 10 g Acetylcarbinol wurden 8 g Diazomethan eingeleitet. Die Reaktion verläuft außerordentlich energisch, das Diazomethan wird momentan verbraucht Die mehrfache Destillation des Reaktionsproduktes ergab folgende Fraktionen:

Fraktion I,	Siedep. 85—90°	0,07 g
Fraktion II,	Siedep. 145—147°	2 g
Fraktion III,	Siedep. 158—160°	6 g.

Fraktion I könnte den erwarteten Methyläther enthalten. Eine Methoxylbestimmung ergab jedoch einen beträchtlich zu hohen Wert (45,2 Proc. ONH_3, ber. 35,2 Proc.); es scheint daher teilweise ein Dimethyläther entstanden zu sein. Fraktion II enthält unverändertes Acetylcarbinol. Fraktion III: Zusammensetzung und Eigenschaften sprechen für das Vorliegen des *Propionylcarbinols* $CH_3.CH_2.CO.CH_2OH$. Farblose, angenehm riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, $d_{15}^{15} = 1{,}02$; reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte. Für das Propionylcarbinol wird der Siedep. 160° und $d_{15}^{15} = 1{,}032$ angegeben.[1])

[1]) Kling, Bl. (3) 35, 209 (1906); Henri, C. 1900 I, 1123; 1901 I, 96.

Digitized by Google

0,1436 g Subst.: 0,2890 g CO_2 und 0,1205 g H_2O.

$C_4H_8O_2$ Ber. C 54,54 H 9,1 Gef. C 54,89 H 9,4:

Die Darstellung eines krystallisierten Semicarbazons und Osazons mißlang jedoch, so daß es nicht ausgeschlossen ist, daß das Propinoylcarbinol noch mit Acetoin oder einem isomeren Äthylenoxyd verunreinigt ist. Die Reaktion wird noch näher untersucht.

b) *Benzoylcarbinol.* In eine Auflösung von 10 g Benzoylcarbinol (Schmelzp. 86,5—87°) in 100 g Chloroform wurden 5 g Diazomethan eingeleitet. Auch hier verläuft die Umsetzung sehr energisch.[1]) Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Fraktion I, Siedep.$_{40}$ 150—160° . . . . 1 g
Fraktion II, Siedep.$_{40}$ 160—170° . . . . 7,3 g.

Fraktion I enthält nur ganz geringe Mengen von Methoxyl (1,5 Proc.). Fraktion II siedete bei nochmaliger Destillation unter 11 mm bei 140—145°. Das ganz schwach gelb gefärbte, in Wasser unlösliche Öl reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte. Die Analysen stimmen auf das *Phenylacetylcarbinol*, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2OH$; nur die Zerewitinoffbestimmung liegt etwas zu hoch.

0,1501 g Subst.: 0,3990 mg CO_2 und 0,0938 g H_2O. — 0,1522 g Subst.: 34,7 ccm CH_4 (10°, 743 mm).

$C_9H_{10}O_2$ Ber. C 72,0 H 6,76 OH 11,33
Gef. „ 72,4 „ 7,0 „ 16,42.

Die Reaktion wird in anderem Zusammenhange noch genauer untersucht.

II. Einwirkung von Diazomethan auf Alkohole in Gegenwart von Katalysatoren.

1. *Einwirkung von Diazomethan auf Alkohole in Gegenwart von Säuren.*

a) *Äthylenchlorhydrin als Katalysator.* In ein Gemisch von 30 g n-Propylalkohol und 20 g Äthylenchlorhydrin werden 8 g Diazomethan eingeleitet. Die anfangs lebhafte

[1]) Überraschenderweise gibt Nierenstein [Soc. 107, 1491 (1915)] an, daß das Benzoylcarbinol nicht mit Diazomethan reagiert.

Digitized by Google

Reaktion läßt bald nach. Die N_2-Entwicklung betrug nach dem Einleiten des 7. Gramms nur noch 2 ccm in 10 Min. Der verwandte n-Propylalkohol reagierte, wie wir uns nochmals überzeugten, nicht mit Diazomethan. Durch mehrfache Fraktionierung des Reaktionsprodukts wurden erhalten: 5 g *Methyl-n-Propyläther* vom Siedep. 36—39° und 5,6 g *Äthylenchlorhydrin-methyläther*. 24,4 g n-Propylalkohol und 9,7 g Äthylenchlorhydrin wurden zurückgewonnen.

b) *α,α'-Dichlorhydrin als Katalysator.* In eine Mischung von 20 g n-Butylalkohol und 10 g Dichlorhydrin wurden 7 g Diazomethan eingeleitet; danach blieb die Lösung 24 Stunden gelb gefärbt. Bei der Fraktionierung des Reaktionsproduktes wurden erhalten: 3,2 g *Methyl-n-butyläther* vom Siedep. 68—72° und 7 g *Dichlorhydrin-methyläther* vom Siedep. 158—163°.

c) *Trichloräthylalkohol als Katalysator.* In eine Mischung von 20 g n-Butylalkohol und 10 g Trichloräthylalkohol wurden 5 g Diazomethan eingeleitet. Auch hier läßt die anfangs sehr lebhafte Reaktion mit der Zeit stark nach. Bei der Aufarbeitung wurden isoliert: 2,3 g *Methyl-n-butyläther* vom Siedep. 68—73° und 4,8 g *Trichloräthyl-methyläther* vom Siedep.$_{22}$ 44—46°. Der größte Teil des n-Butylalkohols und ein beträchtlicher Teil Trichloräthylalkohol wurden unverändert zurückgewonnen.

2. *Einwirkung von Diazomethan auf Alkohole in Gegenwart von Metallsalzen.*

a) *Chlorzink als Katalysator.* In 10 g einer 5-proc. Auflösung von Chlorzink in n-Butylalkohol wurden 2,2 g Diazomethan eingeleitet. Die Lösung entfärbt sich anfangs rasch, bald scheidet sich jedoch ein weißer Niederschlag von Zinkchlorbutylat ab und die Einwirkung des Diazomethans hört auf. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden 2,9 g *Methyl-n-butyläther* vom Siedep. 67—72° erhalten.

b) *Eisenchlorid als Katalysator.* In 20 g einer 3,8-proc. Lösung von wasserfreiem Eisenchlorid in n-Butylalkohol wurden 7 g Diazomethan eingeleitet. Die Lösung färbt

Digitized by Google

sich allmählich braunschwarz, ohne Abscheidung eines Niederschlages. Bei der Destillation wurden 6,1 g *Methyl-n-butyläther* vom Siedep. 65—71° erhalten.

c) *Magnesiumchlorid als Katalysator.* In einer Lösung von 1,29 g HCl in 15 g n-Butyalkohol wurden 0,64 g Magnesium unter Erwärmen gelöst und zur Lösung weitere 25 g n-Butylalkohol hinzugefügt. In 20 g dieser Lösung wurden 6 g Diazomethan eingeleitet. Das Diazomethan wird anfangs sehr rasch verbraucht; nach dem Einleiten des 6. Gramms war die Lösung nach 24 Stunden noch ganz schwach gelb gefärbt. Die Lösung trübt sich unter Abscheidung eines weißen, gallertartigen Niederschlages. Bei der Destillation wurden 5 g *Methyl-n-butyläther* vom Siedepunkt 65—71° erhalten.

3. *Einwirkung von Diazomethan auf Alkohole in Gegenwart von Metallalkoholaten und Orthosäureestern.*

a) *Aluminiumalkoholate als Katalysatoren.* In eine 5-proc. Auflösung von Aluminiumbutylat in n-Butylalkohol wurden 13 g Diazomethan eingeleitet. Die Ausbeuten an *Methyl-n-butyläther* vom Siedep. 70—71° betrug 19,8 g = 83 Proc. der Theorie.

In 15 g einer 5-proc. Auflösung von Aluminiumisopropylat in Isopropylalkohol wurden 14 g Diazomethan eingeleitet. Die Reaktion bleibt bis zum Schluß sehr lebhaft. Ausbeute an *Methyl-isopropyläther* vom Siedep. 31—32°; 14,2 g = 77 Proc. der Theorie.

b) *Borsäureester als Katalysatoren.* In 15 g einer 5-proc. Lösung von Borsäureäthylester in Äthylalkohol wurden 15 g Diazomethan eingeleitet. Die Reaktion wird durch starke Polymethylenabscheidung, die wiederholt die Waschflasche verstopfte, gestört. Bei der Destillation wurden 13 g *Methyläthyläther* vom Siedep. 17—21° erhalten. Der etwas zu hohe Siedepunkt dürfte auf Überhitzung bei der Destillation beruhen; nicht ganz ausgeschlossen ist jedoch auch die Bildung von etwas Diäthyläther.

In eine Auflösung von 0,69 g Borsäure*methyl*ester in 13,8 g n-Propylalkohol wurden 6 g Diazomethan eingeleitet.

Digitized by Google

Die Umsetzung verläuft langsam, es bildet sich viel Polymethylen. Bei der Aufarbeitung wurden 4,1 g *Methyl-n-propyläther* vom Siedep. 35—41° erhalten, entsprechend 24,7 Proc. der Theorie. Bei Verwendung von Borsäure-*propyl*ester als Katalysator verlief die Reaktion noch langsamer.

n-Butylalkohol und Isopropylalkohol ließen sich in Gegenwart von Borsäureestern nicht methylieren. Bei geringer Konzentration tritt keine Reaktion ein, bei höherer Konzentration bildet sich fast ausschließlich Polymethylen.

c) *Antimonigsäureester als Katalysatoren.* In eine Auflösung von 1 g Antimonigsäure-n-butylester (Siedep.$_{13}$ 151°) in 20 g n-Butylalkohol wurden 14 g Diazomethan eingeleitet. Das Diazomethan wird bis zuletzt momentan verbraucht. Erhalten wurden 20 g *Methyl-n-butyläther* vom Siedep. 69 bis 71° = 73,5 Proc. der Theorie. Bei Verwendung von 1 Proc. Antimonigsäureester als Katalysator wurde eine Ausbeute von 79 Proc. an Methyl-butyläther erzielt. Auch hier verlief die Reaktion bis zum Schluß mit großer Geschwindigkeit.

Die Verwendung noch geringerer Katalysatorkonzentrationen scheiterte an der großen Wasserempfindlichkeit der Antimonigsäureester. Es ist fast unvermeidlich, daß eine kleine Menge des Esters hydrolysiert wird, was man daran erkennt, daß die alkoholischen Lösungen der Ester meist etwas trübe sind.

Eine 5-proc. Lösung von Antimonigsäureisopropylester (Siedep.$_{19}$ 96°) in Isopropylalkohol reagiert kaum mit Diazomethan. Die Entstehung eines Äthers konnte in diesem Falle nicht nachgewiesen werden.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der alkaliorganischen Verbindungen;

von *Ottilie Blum-Bergmann.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1930.)

I. Aufklärung von Isomerien in der Indenreihe.

Bei der Einwirkung von Natrium auf das 1-Benzhydryliden-3-phenylinden (I) mit nachfolgender Hydrolyse erhielten W. Schlenk und E. Bergmann[1]) zwei Dihydroderivate, deren Schmelzpunkte bei $174^1/_2$—175° bzw. 133—134,5° liegen.[2]) Bei der Reduktion des Fulvens I mit Natriumamalgam und Alkohol erhielten die genannten Autoren im wesentlichen gleichfalls die Substanz vom Schmelzp. $174^1/_2$—175°, daneben in geringen Mengen ein nicht näher definiertes Produkt, das unter Rotfärbung unscharf bei 180° schmolz und bei einer Analyse Werte gab, die annähernd gleichfalls auf ein Dihydroderivat von I deuteten.

Vor kurzem haben H. Wieland und H. Kloss[3]) mitgeteilt, daß bei der gemäßigten Reduktion von 1-Benzhydryliden-3-phenyl-2-chlor-inden (II) eine Verbindung vom Schmelzp. 115° entsteht, die auf Grund der Analyse und ihrer Reduzierbarkeit zum 1-Benzhydryl-3-phenyl-hydrinden (III) gleichfalls ein Dihydroderivat des 1-Benzhydryliden-3-phenyl-indens (I) sein mußte.

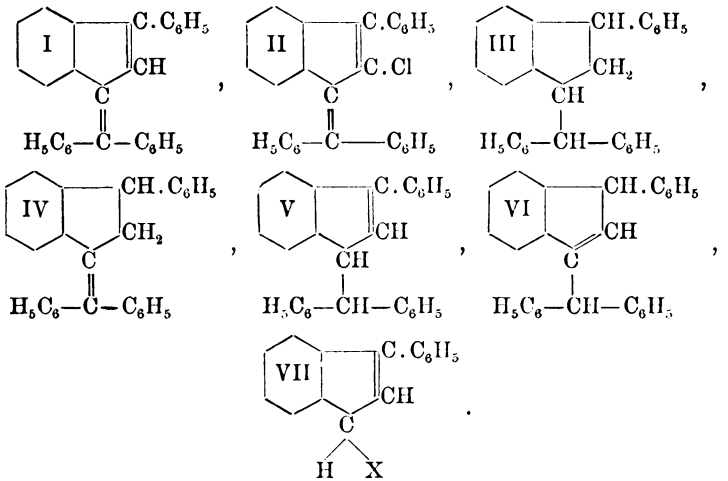
Wieland und Kloss vermuten, daß ihre Verbindung ein 1-Benzhydryliden-3-phenyl-hydrinden (IV) ist, während Schlenk und Bergmann für ihre Substanzen vom Schmelzpunkt 174.5—175° bzw. 133—134,5° die Formeln V und VI eines 1-Benzhydryl-3-phenyl-indens bzw. 1-Phenyl-3-benz-

[1]) A. 463, 217 (1928).

[2]) Von Schlenk u. Bergmann (a. a. O., 225) sind die Schmelzpunkte 171° bzw. 131° angegeben worden.

[3]) A. 470, 201, u zw. 206 (1929).

Digitized by Google



hydrylindens aufstellen, ohne zu entscheiden, welche von diesen Formeln den einzelnen Individuen zukommt. Im Interesse der endgültigen Konstitutionsfeststellungen habe ich Verbindung IV und V auf neuen, und zwar eindeutigen Wegen synthetisiert und damit gleichzeitig die Zuordnung von Formel VI ermöglicht, da im ganzen nur drei Dihydroderivate (IV, V und VI) des Fulvens I denkbar sind.

1. Synthese des Kohlenwasserstoffes von Wieland und Kloss.

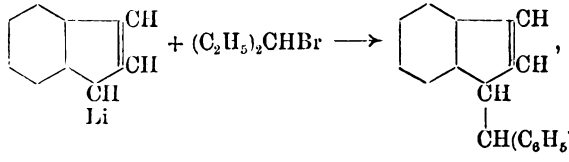
Der Gedankengang, welcher meiner Synthese des Kohlenwasserstoffes IV zugrunde liegt, war der folgende: Auf dem Wege über 3-Phenylindenlithium-(1) (VII; X = Li) war 3-Phenylinden-1-carbonsäure zu gewinnen. Der Ester ihres Dihydroderivates mußte bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid das Carbinol (XVII; X = — $C(C_6H_5)_2OH$) liefern, aus welchem durch Wasserabspaltung nur der Kohlenwasserstoff IV entstehen kann. Dieser vorgezeichnete Weg erschien durchaus einfach. Seine experimentelle Durcharbeitung stieß allerdings auf einige ganz unerwartete Hindernisse, welche sich indessen überwinden ließen. Da die Einzelheiten im experimentellen Teil wiedergegeben werden, sei hier nur als Resultat berichtet, daß die Ver-

Digitized by Google

mutung von Wieland und Kloss, ihrem Dihydroderivat komme Formel IV zu, sich bestätigte. Die Verbindung, für die die genannten Autoren den Schmelzp. 115° angeben, kann noch in einer zweiten krystallographischen Modifikation vom Schmelzp. 130—131,5° auftreten.

2. Synthese des Phenyl-benzhydryl-indens vom Schmelzp. 174,5—175°.

Eines der zwei weiteren möglichen Phenyl-benzhydryl-indene sollte durch Umsetzung von 3-Phenylindenlithium-(1) (VII; X = Li) und Diphenylbrommethan erhalten werden. Um die Eindeutigkeit dieser Synthese völlig sicher zu stellen, war es zuerst notwendig, den Verlauf der Reaktion zwischen Diphenylbrommethan und Indenlithium, d. h. die Umsetzung in einem einfacheren Fall zu kontrollieren. Vollzog sich die Reaktion ohne Umlagerung nach dem Schema:



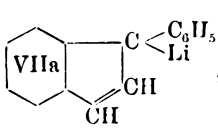
so mußte sie den bereits bekannten Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 163—164°[1]) ergeben. In der Tat entstand auf besagtem Wege ausschließlich letztgenannte Verbindung.

Die Übertragung meiner synthetischen Methode auf 3-Phenyl-inden-lithium-(1) (VII; X = Li) führte erwartungsgemäß zu einem Schlenk-Bergmannschen Phenyl-benzhydryl-inden, nämlich zu demjenigen vom Schmelzp. 174,5 bis 175°. *Diese Substanz besitzt also Formel V.*

Daß die verwendete lithiumorganische Verbindung, die aus 3-Phenylinden (VII; X = H) und Lithiumäthyl gewonnen wurde, tatsächlich Formel VII und nicht etwa die „allylisomere" VIIa hat, konnte unabhängig von den fraglichen Umsetzungen durch die Feststellung bewiesen werden, daß Einwirkung von Benzophenon auf Phenylindenlithium zu I führt, was natürlich nur mit Formel VII (X = Li) im Einklang steht.

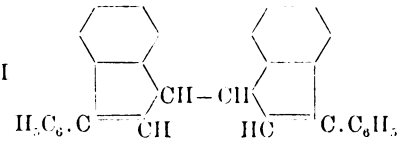
[1]) Courtot, C. r. 160, 523 (1915).

Digitized by Google



,

VIII



.

Als Nebenprodukt bildete sich bei obiger Umsetzung in mäßigen Mengen eine Substanz, die wohl mit derjenigen identisch war, die Schlenk und Bergmann bei ihrer Synthese von Phenyl-benzhydryl-indenen beobachtet hatten (Schmelzpunkt unscharf 180°; schmilzt unter Rotfärbung). Dieser Stoff erwies sich bei seiner näheren Untersuchung als ein Gemisch von Tetraphenyläthan und Di-[3-phenyl-indenyl] (VIII), zweier Substanzen, welche infolge von Mischkrystallbildung nicht zu trennen waren, indessen geschieden werden konnten, als nach Behandlung mit Natrium und Amylalkohol das Di-[3-phenyl-indenyl] (VIII) hydriert war. Nähere Angaben über dieses Produkt sowie über zwei weitere Nebenprodukte der fraglichen Reaktion sind im experimentellen Teil (S. 40—43) gemacht.

3. Phenyl-benzhydryl-inden vom Schmelzp. 133–134,5°.

Da die Theorie für ein drittes Phenyl-benzhydryl-inden nunmehr nur noch Formel VI möglich macht, ist der Schlenk-Bergmannschen Verbindung vom Schmelzp. 133 bis 134,5° diese Formel zuzuschreiben. Neben 1,2-Addition verläuft also bei der Reduktion von 1-Benzhydryliden-3-phenyl-inden (I) auf dem von Schlenk und Bergmann eingeschlagenen Weg der Natriumaddition gleichfalls 1,4-Addition.[1])

Dasselbe ergibt sich aus dem Verlauf der Reduktion

[1]) Auch aus Diphenylbenzofulven und Natrium entsteht nach Schlenk und Bergmann [A. 463, 61 (1928)] das 1,4-Dihydroderivat vom Schmelzp. 114°. Die von den genannten Autoren ausgesprochene Vermutung, daß es einer sekundären, durch Alkali bewirkten Umlagerung des an der Fulvendoppelbindung hydrierten Primärproduktes seine Entstehung verdankt, ist nach den oben geschilderten Beobachtungen unnötig, zumal gezeigt werden kann, daß Zersetzung des Natriumadditionsproduktes an Diphenylbenzofulven mit *säurehaltigem* Alkohol gleichfalls zu dem Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 114° führt.

Digitized by Google

von I mit Aluminiumamalgam, die gleichfalls zu den beiden Isomeren vom Schmelzp. 174,5—175° bzw. 133—134,5° führt. Nach Arbeiten von Thiele[1]) können Fulvene von Aluminiumamalgam nur an der Fulvendoppelbindung oder in 1,4-Stellung reduziert werden; „normale" C=C-Doppelbindungen, wie eine solche in der Ringdoppelbindung des Fulvens I vorliegt, werden hingegen von dem erwähnten Reagens nicht angegriffen. Letzteres kann also I nur in V oder VI überführen: da das Isomere vom Schmelzp. 174,5 bis 175° Formel V hat, muß das andere Formel VI haben.

II. 9,10-Dihydroanthracen-9-carbonsäure und 9,10-Dihydroanthracen-9,10,10-tricarbonsäure.

Bei der katalytischen Hydrierung von Anthroesäure mit Palladium–Bariumsulfat in propylalkoholischer Lösung wurde von mir vor einiger Zeit[2]) eine Substanz erhalten, deren Analyse auf ein Dihydroderivat der Anthroesäure stimmte, die aber sicher verschieden war von der bereits früher[3]) beschriebenen 9,10-Dihydroanthracen-9-carbonsäure. Meerwein und Migge[4]) haben die Versuche unter nicht unwesentlich veränderten Bedingungen wiederholt und halten auf Grund ihrer Ergebnisse das fragliche Präparat für ein mechanisches Gemenge von 1,2,3,4-Tetrahydroanthracen-9-carbonsäure, 1, 2, 3, 4-Tetrahydroanthracen, 1,2,3,4,5,6,7,8 Oktohydroanthracen und etwa 9,10-Dihydroanthracen-9-carbonsäure vom Schmelzp. 204—205°. Da das Bild meiner Substanz keineswegs das eines solch wirren Gemisches war, wurde von mir neuerdings die Aufklärung des fraglichen Objektes zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht.

Zunächst stellte ich fest, daß die fragliche Substanz keineswegs ein Zufallsprodukt ist, sondern in allen Fällen mit den früher angegebenen Eigenschaften erhalten wird, und daß ferner die Werte der Analysen von fünf Präpa-

---

[1]) A. 347, 275 (1906) und spätere Arbeiten.
[2]) Schlenk u. Bergmann, A. 463, 141, 146 (1928).
[3]) B. 47, 473 (1914). [4]) B. 62, 1046 (1929).

Digitized by Google

raten verschiedener Darstellung bestens auf eine Dihydroanthracencarbonsäure stimmten. Neutrale Reduktionsprodukte, wie sie Meerwein und Migge beobachteten, traten unter meinen Versuchsbedingungen niemals auf. Da alle Versuche, die Substanz in Komponenten zu zerlegen, ergebnislos waren, veresterte ich das Produkt mittels Diazomethan. Zunächst schien auch das entstandene Derivat einheitlich zu sein. Mit außerordentlicher Mühe und unter großen Substanzverlusten gelang es mir aber endlich doch, etwas Anthroesäuremethylester (Schmelzp. 111—112°) und Tetrahydroanthroesäuremethylester (Schmelzp. 67°) herauszuarbeiten. Hierdurch war zwar noch kein Beweis, jedoch ein Fingerzeig bezüglich der Natur der fraglichen Materie gegeben. Zur Gewißheit darüber, daß nicht etwa das wiederholte Umkrystallisieren der Substanz zu einer Disproportionierung von Dihydroanthroesäure in Anthroesäure und Tetrahydroanthroesäure geführt hatte, kam ich endlich dadurch, daß ich das ursprüngliche — nicht veresterte — Produkt einer oxydativen Behandlung unterwarf. Die Oxydation nämlich führte zu Tetracenchinon und Anthrachinon.

Somit ist das Produkt aufgeklärt als Additionsverbindung der gewöhnlichen Anthroesäure und Tetrahydroanthroesäure, und zwar, wie die Analysen ausweisen, im molekularen Mengenverhältnis 1:1. Es entspricht also etwa dem von Haack[1]) geklärten, vermeintlich ringneigungsisomeren 9,10-Dihydro-9-phenylanthracen, das Haack als Doppelverbindung von 9-Phenylanthracen und 9,10-Dihydro-9-phenylanthracen erkannte.

Bei der Einwirkung von Lithium auf Anthracen erhält man eine tief permanganatfarbene Lösung, die bei der Umsetzung mit CO_2 das Lithiumsalz einer Dicarbonsäure liefert, die das überwiegende Hauptprodukt der Reaktion darstellt.[2]) Bei gelegentlicher Wiederholung der Versuche

[1]) B. 62, 1771 (1929).
[2]) Schlenk u. Bergmann, A. 463, 134 (1928).

Digitized by Google

konnte ich die Bildung einer neuen Säure feststellen. Man erhält sie, wenn man das saure, wäßrige Filtrat der obigen Säure — nach Sättigen mit Kochsalz — wiederholt mit Äther auszieht. Die neue Säure krystallisiert aus Äther als Ätherat, dessen Analyse ebenso wie die des entsprechenden Methylesters erwies, daß eine Dihydroanthracen-tricarbonsäure vorlag.

Die Stellung der drei Carboxylgruppen konnte auf sehr einfache Art bewiesen werden. Die Säure löst sich in 50-proc. Essigsäure schon in der Kälte; beim Erhitzen scheidet sich aus der Lösung ein wohlkrystallisierter Niederschlag ab, der eindeutig als 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure, und zwar als die mit *α* bezeichnete (stabilste) Dicarbonsäure erwiesen wurde. Die neue Säure muß also eine 9,10-Dihydroanthracen-9,10,10-tricarbonsäure sein, da anderenfalls die leichte Abspaltbarkeit der einen Carboxylgruppe unerklärlich wäre.

Was die Bildungsweise dieser merkwürdigen Substanz anlangt, so ist zu vermuten, daß es sich um die nachträgliche Einwirkung von CO_2 auf eine Enolform des Lithiumsalzes der Dicarbonsäure handelt. Eine ähnliche Reaktion ist im Fall des Diphenylessigsäuremethylester-enolats kürzlich von W. Schlenk und H. Hillemann[1]) festgestellt worden.

III. Kohlensäureester und alkaliorganische Verbindungen verschiedener Art.

Ein einfaches Mittel zur Charakterisierung alkaliorganischer Verbindungen ist in der Einwirkung von Kohlendioxyd auf sie gegeben; es entstehen Salze von Carbonsäuren. Die Analyse der daraus zu gewinnenden Säuren erlaubt einen sicheren Rückschluß auf die Zahl der in der alkaliorganischen Verbindung vorhandenen Metallatome. Nun haben aber viele arylierte Carbonsäuren schlechte Krystallisationseigenschaften, so daß es wünschenswert schien, Reagentien zu besitzen, welche die alkaliorganischen Ver-

[1]) Privatmitteilung.

Digitized by Google

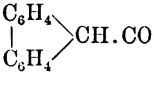
bindungen direkt in gut definierte Carbonsäurederivate überführen. Ich habe versucht, ein solches Reagens in den Kohlensäureestern zu finden, die mit alkaliorganischen Verbindungen nach dem Schema

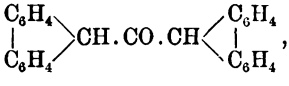
$$R.Na + R'O.CO.OR' \longrightarrow R'ONa + R.CO.OR'$$

Carbonsäureester liefern sollten.

In der Tat konnte aus Triphenylmethylnatrium und Kohlensäurediäthyl- bzw. -diphenylester Triphenylessigsäureäthyl- bzw. -phenylester (IX) in glatter Reaktion erhalten werden, und auch die Umsetzung von Fluorenlithium mit Kohlensäuredimethylester lieferte — wenigstens als eines der Reaktionsprodukte — Biphenylenessigsäure-methylester (X). Die Reaktion erwies sich leider nicht als allgemein gültig. Im Falle des Tetraphenyläthylen-dinatriums wurde durch Kohlensäuredimethylester — wie durch so viele andere Reagentien[1]) — unter Rückbildung von Tetraphenyläthylen das Natrium herausgenommen. Bei anderen von mir untersuchten Objekten blieb, was allerdings von vornherein zu befürchten war, die Reaktion nicht bei dem Ester stehen, sondern führte durch Umsetzung des primär entstandenen Esters mit einer weiteren alkaliorganischen Gruppe zu Ketonen. So wurde aus Fluorenlithium und Kohlensäuredimethylester (neben X) Dibiphenylen-aceton (XI), aus Diphenylmethylnatrium das schon von G. Jaegermair[2]), sowie von Vorländer und Rack[3]) auf anderem Wege erhaltene Tetraphenylaceton (XII) gewonnen. In analoger Umsetzung lieferte 1,4-Dinatrium-1,1,4,4-tetraphenylbutan (XIII) das bereits von Schlenk und Bergmann[4]) beschriebene 1,1,4,4-Tetraphenyl-cyclopentanon-(5) (XIV).

IX $(C_6H_5)_3C.COOR$,

X 

XI 

XII $(C_6H_5)_2CH.CO.CH(C_6H_5)_2$,

XIII $(C_6H_5)_2CNa.CH_2.CH_2.CNa(C_6H_5)_2$,

[1]) A. **463**, 1 ff. (1928).
[2]) Dissertation, Wien 1921.
[3]) B. **56**, 1125 (1923).
[4]) A. **463**, 29 (1928).

Digitized by Google

XIV $(C_6H_5)_2C.CH_2.CH_2.C(C_6H_5)_2$,
$\quad\quad\quad

dieser Verbindung hier durchsichtig; sie besteht offenbar in der einfachen Abspaltung von Natriumhydroxyd aus dem Molekül des Enolats.

Beschreibung der Versuche.

I.

1-Benzhydryliden-3-phenyl-hydrinden (IV).

Das Ausgangsmaterial, 1-Benzhydryliden-2-chlor-3-phenylinden (II), wurde nach Wieland und Kloss[1]) dargestellt. Dabei wurde beobachtet, daß es dimorph krystallisiert; besonders aus Benzin wurden nebeneinander orangerote Würfel vom Schmelzp. 147—148° und rotviolette Nadeln vom Schmelzp. 157—158° erhalten, die durch Auslesen getrennt werden konnten.

Das chlorfreie Produkt gelinder Reduktion (I) wurde wie folgt weiter hydriert: 1 g 1-Benzhydryliden-3-phenylinden (I) wurde mit 6 g rotem Phosphor, 2 g Jodwasserstoffsäure und 25 ccm Eisessig 2 Stunden am siedenden Wasserbad erwärmt. Die Aufarbeitung nach Wieland und Kloss führte zu einer harten, glasigen Masse, die mit Methylalkohol zur Krystallisation gebracht wurde. Sehr oft wiederholte Krystallisation aus Alkohol lieferte ein Produkt, das je nach den Bedingungen der Krystallisation entweder in den von den genannten Autoren beschriebenen Nadeln vom Schmelzp. 115° oder in dünnen, rhombischen Blättchen vom Schmelzp. 130—131,5° oder als ein Gemisch von beiden erhalten wurde. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünnten Lösungen gingen die Blätter in die Nadeln über; die beiden Formen sind chemisch identisch und nur krystallographisch verschieden. Gelegentlich konnte bei diesen Versuchen aus den Mutterlaugen das schon von Schlenk und Bergmann beschriebene Derivat VI vom Schmelzp. 133—134,5° in geringer Menge isoliert werden, das in seinem äußeren Habitus der Verbindung von Wieland außerordentlich ähnlich ist, sich aber von ihr außer durch den Schmelzpunkt sehr charakteristisch durch die Fähigkeit unterscheidet, Reste vom Lösungsmittel hartnäckig zurückzuhalten.

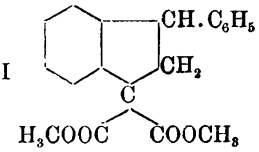
Synthese des 1-Benzhydryliden-3-phenyl-hydrindens (IV).

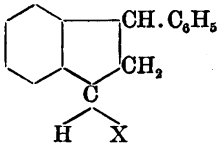
3-Phenyl-indenlithium-(1) (VII, X = Li) wurde mit Chlorkohlensäuremethylester umgesetzt. Dabei entstand zwar nicht der erwartete 3-Phenylinden-1-carbonsäuremethylester (VII, X = $COOCH_3$), sondern 3-Phenylinden-1,1-di-

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

carbonsäure-dimethylester (VII, statt X und H: $COOCH_3$); aber aus letzterer Verbindung konnte nach der Hydrierung zu XVI leicht 3-Phenyl-hydrinden-1-carbonsäure (XVII; X = COOH) gewonnen werden, deren Ester mit Phenylmagnesiumbromid, wie bereits erwähnt, zum Carbinol XVII [X = $—C(C_6H_5)_2OH$] führte. Letzteres lieferte bei der Behandlung mit Acetylchlorid den gewünschten Kohlenwasserstoff. Seine Konstitution ergibt sich außer aus der Synthese auch aus der schon von Wieland und Kloss festgestellten Tatsache, daß er sich zu 1-Benzhydryl-3-phenyl-hydrinden (III) hydrieren läßt.

XVI 

XVII 

Daß aus der Lithiumverbindung der Dicarbonsäureester erhalten wurde, erklärt sich daraus, daß der zuerst entstehende Mono-ester ein zweites Wasserstoff-Atom gegen Lithium eintauscht und so zum zweitenmal zur Umsetzung mit Chlorkohlenester gelangt. Demgemäß wurde in fast theoretischer Menge 3-Phenyl-inden zurückgebildet.

Ebenso entsteht auch aus Fluoren-lithium und Benzoylchlorid 9,9-Dibenzoylfluoren, wie Pfeiffer und Lübbe[1]) sowie Kliegl, Weng und Wiest[2]) gezeigt haben. Weiterhin wurde beobachtet, daß die Umsetzung von Fluoren-lithium mit Jodmethyl außer dem 9-Methylfluoren auch 9,9-Dimethylfluoren liefert.

Einwirkung von Benzophenon auf 3-Phenylindenlithium-(1).

7 g 3-Phenylinden[3]) wurden zu einer aus 5 g Quecksilberdiäthyl und Lithium dargestellten[4]) benzolischen Lösung von Lithiumäthyl gefügt und in einer Schlenkröhre mit Quecksilberverschluß auf 65—70° erwärmt. Nach dem Erkalten im Stickstoffstrom wurden 6,6 g Benzophenon zugesetzt. Nach nochmaligem, zweitägigem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 60° wurde Wasser zugesetzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Als unlöslicher Anteil wurden

[1]) B. **63**, 762 (1930). [2]) B. **63**, 1262 (1930).
[3]) Dargestellt nach J. von Braun, B. **50**, 1659 (1917).
[4]) Schlenk u. Holtz, B. **50**, 262 (1917).

Digitized by Google

2,3 g, beim Abdampfen des Benzols weitere 7 g *1-Benzhydryliden-3-phenylinden* (I) erhalten. Schmelzpunkt und Mischprobe 203—206°.

3-Phenylinden-1,1-dicarbonsäuremethylester (VII, statt X und H:$COOCH_3$): 3-Phenylindenlithium-(1), in der angegebenen Weise aus 14 g 3-Phenylinden dargestellt, wurde mit 10 g Chlorkohlensäure-methylester versetzt, das Reaktionsprodukt noch einige Zeit geschüttelt, mit Wasser zersetzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. — Das hinterbleibende rote Öl erstarrte nach kurzem Stehen zu einer öldurchtränkten Krystallmasse, die mit Petroläther angerieben, abgesaugt (Ausbeute 8,3 g) und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Zu Rosetten vereinigte derbe Prismen vom Schmelzp. 105—107°.

4,769 mg Subst.: 12,920 mg CO_2, 2,24 mg H_2O. — 3,396 mg Subst.: 5,215 mg AgJ. — 0,290 mg Subst.: 3,00 mg Campher = 13,3°.

$C_{19}H_{16}O_4$	Ber.	C 74,0	H 5,2	OCH_3 20,1	M 308
	Gef.	„ 73,9	„ 5,3	„ 20,3	„ 290.

Die petrolätherische Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Es wurden 6 g Phenylinden vom $Siedep._{17}$ 183—187° zurückerhalten.

Hydrierung zu XVI. 7 g des vorstehend beschriebenen Esters wurden in 40 ccm Propylalkohol mit 2 g Pd–$BaSO_4$ $3^1/_2$ Stunden hydriert. Aus der siedend filtrierten Lösung schieden sich schnell prächtig ausgebildete Rhomben ab (6,1 g), die zur Weiterverarbeitung genügend rein waren. Zur Analyse wurde aus Propylalkohol umkrystallisiert, in dem die Substanz in der Kälte so gut wie unlöslich ist. Schmelzp. 102—103,5°; Mischprobe mit dem ungesättigten Ester ergab Depression (84—96°).

0,0934, 0,1182 g Subst.: 0,2531, 0,3195 g CO_2, 0,0459, 0,0612 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_4$	Ber.	C 73,6	H 5,8
	Gef.	„ 73,9, 73,7	„ 5,5, 5,8.

Erhitzt man den Ester 1 Stunde mit dem 5 fachen der Theorie an 25-proc. methylalkoholischer Kalilauge, so erhält man einen weißen Brei des Kaliumsalzes, aus dessen wäßriger Lösung — nach dem Abdestillieren des Methylalkohols — beim Ansäuern sich die 3-Phenylhydrinden-1,1-dicarbonsäure abschied als ein bald krystallisierendes

Digitized by Google

Öl. Die Substanz konnte infolge ihrer Zersetzlichkeit nicht durch Krystallisation gereinigt werden, sondern nur durch Eindunsten ihrer Lösung in Aceton und anschließendes Trocknen auf Ton und dann in der Trockenpistole (Aceton). Der Schmelzpunkt, der sehr von der Art des Erhitzens abhängig ist, lag bei 175—177°; unter stürmischer Zersetzung.

4,403 mg Subst.: 11,800 mg CO_2, 2,00 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}O_4$ Ber. C 72,4 H 5,0 Gef. C 73,1 H 5,1.

3-Phenyl-hydrinden-1-carbonsäure (XVII, X = COOH).

14 g Dicarbonsäure wurden im Ölbad über den Schmelzpunkt erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklnng wurde noch $1^1/_2$ Stunden auf 190°—200° gehalten, dann evakuiert und im Vakuum überdestilliert. Siedep.$_{14}$ 227—229° (Bad 240°). Das Destillat wurde mit Benzin angerieben und einmal aus Benzin umkrystallisiert (Schmelzpunkt unscharf 125°). Dann wurde dieses Produkt mit 100 ccm 25-proc. methylalkoholischer Kalilauge versetzt, wobei sich das Kaliumsalz der Säure ausschied, das aber beim Erhitzen in Lösung ging. Nach dreistündigem Kochen wurde der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde aus Benzin, zur Analyse nochmals aus Essigsäure umkrystallisiert. Breite, glänzende, dünne Nadeln vom Schmelzp. 143—144,5° (Ausbeute 9,5 g).

4,875 mg Subst.: 14,405 mg CO_2, 2,56 mg H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$ Ber. C 80,7 H 5,9 Gef. C 80,6 H 5,9.

Methylester. 7,8 g Säure wurden mit 2 g Diazomethan in ätherischer Lösung verestert. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb ein Öl, das bereits bei der ersten Destillation scharf unter 13 mm bei 204,5—205° überging (Bad 225—230°).

0,1816 g, 5,081 mg Subst.: 0,5394 g, 15,050 mg CO_2, 0,1006 g, 2,93 mg H_2O. — 3,540 mg Subst.: 3,335 mg AgJ.

$C_{17}H_{16}O_2$	Ber.	C 81,0	H 6,3	OCH_3 12,3
	Gef.	„ 81,0, 80,8	„ 6,2, 6,5	„ 12,4.

3-Phenyl-1-[α-oxybenzhydryl-]-hydrinden. 6,7 g Ester wurden mit 2 g Magnesium und 8,5 ccm Brombenzol (3 Mol)

Digitized by Google

grignardiert, wobei sich ein krystallisiertes Produkt abschied. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salmiak hinterblieb aus dem Äther ein zähes, honiggelbes Öl, das beim Stehen mit etwas Äther zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde abgesaugt und mit Methylalkohol nachgewaschen. Ausbeute 3,5 g. Aus Methylalkohol Prismen, die bei 122—124° unter schwacher Gasentwicklung schmolzen und mit konz. Schwefelsäure eine helle Gelbfärbung zeigten.

0,1060 g Subst.: 0,3475 g CO_2, 0,0623 g H_2O.

$C_{28}H_{24}O$ Ber. C 89,4 H 6,4 Gef. C 89,4 H 6,6.

Wasserabspaltung. 4 g Carbinol wurden 5 Stunden mit 50 g Acetylchlorid gekocht. Dann wurde das überschüssige Acetylchlorid abdestilliert und der Rückstand mit Methylalkohol und einigen Tropfen Petroläther zur Krystallisation gebracht und abgesaugt. Aus konz. alkoholischer Lösung kamen fast ausschließlich Blättchen vom Schmelzp. 130 bis 131°, neuerliche wiederholte Krystallisationen aus reichlichen Mengen Propylalkohol lieferte dann Aggregate von prächtigen Nadeln, die den Schmelzp. 115—117° zeigten. Die Mischprobe erwies die Identität mit dem von Wieland und Kloss aus I mittelst Phosphor und Jodwasserstoff erhaltenen Kohlenwasserstoff IV.

4,190 mg Subst.: 14,430 mg CO_2, 2,32 H_2O.

$C_{28}H_{22}$ Ber. C 93,9 H 6,1 Gef. C 93,9 H 6,2.

Dieselbe Substanz wurde gewonnen, als die reichlichen, öligen Nebenprodukte von der Darstellung des obigen Carbinols mit Acetylchlorid gekocht wurden.

Reduktion: 1,1 g Kohlenwasserstoff wurde in 15 ccm Propylalkohol gelöst und dieser nach Zusatz von 0,7 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren schied sich beim Erkalten das Hydrierungsprodukt in annähernd quantitativer Ausbeute ab. Der Schmelzpunkt lag bei 133—135°; durch Mischprobe wurde das Vorliegen von 1-Benzhydryl-3-phenyl-hydrinden (III) erwiesen.

Einwirkung von Jodmethyl auf Fluorenlithium.[1])

Aus 4 g Fluoren wurde nach der Vorschrift von Schlenk und Bergmann[2]) Fluorenlithium hergestellt und mit 10 g Jodmethyl im zugeschmolzenen Schlenkrohr bei 60° umgesetzt. Der bei normaler

[1]) Bearbeitet von W. Stoffers. [2]) A. 463, 192 (1928).

Digitized by Google

Aufarbeitung erhaltene ölige Körper wurde zunächst einer Vakuumdestillation unterworfen (Siedep.$_{25}$ 175—185°) und dann durch Einstellen in Kältemischung in einen dünnflüssigen Krystallbrei verwandelt. Das Produkt wurde abgesaugt und aus wenig Petroläther umkrystallisiert. Spieße vom Schmelzp. 70°, in denen der Analyse nach 9,9-Dimethylfluoren vorlag.

4,378 mg Subst.: 14,845 mg CO_2, 2,88 mg H_2O.

$C_{15}H_{14}$ Ber. C 92,8 H 7,2 Gef. C 92,5 H 7,4.

Das Filtrat krystallisierte nach einiger Zeit und zeigte dann den für 9-Methylfluoren angegebenen Schmelzpunkt von 45°.

Einwirkung von Diphenylbrommethan auf Indenlithium-(1)

Aus 10 g Quecksilberdiäthyl wurde Lithiumäthyl, aus diesem mit 8 g Inden Indenlithium[1]) dargestellt und mit einer benzolischen Lösung von 17 g Diphenylbrommethan umgesetzt, wobei lebhafte Erwärmung eintrat. Nach 24 stündigem Stehen wurde mit Wasser versetzt und der dabei ungelöst gebliebene Anteil (12 g) aus Propylalkohol umkrystallisiert. Prismen vom Schmelzp. 163—164°, wie er von Courtot[2]) für 1-Benzhydrylinden angegeben ist. Beim Abdampfen der benzolischen Schicht hinterblieb ein bald erstarrendes Öl, das mit Aceton angerieben wurde. Aus Amylalkohol Prismen vom Schmelzp. 161—162°, die durch Mischprobe mit der ersten Fraktion identifiziert wurden (4 g). — Auch bei sorgfältiger Aufarbeitung aller Mutterlaugen wurden niemals Anteile gefaßt, die tiefer als 150° schmolzen, während das isomere 3-Benzhydrylinden bei 113—114° sich verflüssigen soll.

Einwirkung von Diphenylbrommethan auf Phenylindenlithium-(1) (VII; X = Li).

Zu einer benzolischen, in der angegebenen Weise bereiteten Lösung von 3-Phenylinden-lithium-(1) wurden 9 g Diphenylbrommethan hinzugefügt, die unter Abscheidung vom Lithiumbromid schnell reagierten. Im Gange der üblichen Aufarbeitung hinterblieb ein allmählich krystallisierendes dunkelbraunes Öl. Aceton nahm die dunkelfärbenden Anteile auf und lieferte in einer Ausbeute von 3 g ein schwach gelbliches Pulver, das nach Umkrystallisieren aus Propylalkohol und Benzin Rhomben vom Schmelzpunkt 174,5—175° darstellte: *1-Benzhydryl-3-phenylinden* (V).

Beim Stehen der acetonischen Mutterlauge schieden sich 2,1 g eines zweiten Krystallisats ab, das nacheinander aus Propylalkohol, Benzin und Eisessig mehrmals umkrystal-

[1]) Schlenk u. Bergmann, A. 463, 227 (1928). [2]) A. a. O.

Digitized by Google

lisiert wurde. So wurden prächtige, völlig einheitliche, farblose Prismen erhalten, die bei 175—186° unter Tiefrotfärbung schmolzen.[1]) Im Vakuumröhrchen ist die Schmelze farblos, die Schmelztemperatur aber unverändert unscharf. Die Analyse ergab Werte, die auf ein Dihydroderivat des 1-Benzhydrylinden-3-phenyl-indens schließen ließen:

4,409 mg Subst.: 15,080 mg CO_2, 2,53 mg H_2O. — 0,1591 g Subst.: 17,64 g Benzol = 0,147°.

$C_{28}H_{22}$	Ber.	C 93,9	H 6,1	M 358
	Gef.	„ 93,3	„ 6,4	„ 313.

Aber die Reduktion des Produktes (0,95 g mit 2 g Natrium in 25 ccm Amylalkohol; Eingießen in verdünnte Essigsäure) führte zu (0,7 g) *Tetraphenyläthan*, das nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol für sich und mit reinem Tetraphenyläthan gemischt bei 207—208,5° schmolz.

Die unter Rotfärbung schmelzende Komponente des erhaltenen Produktes konnte weder als solche noch in Form ihres Reduktionsproduktes isoliert werden, welch letzteres übrigens die erwähnte Eigenschaft nicht mehr zeigt. Die im theoretischen Teil ausgesprochene Vermutung, daß es sich um das *3,3'-Diphenyl-1,1'-diindenyl* (VIII) handelt, wird auch durch die Beobachtung bestätigt, daß beim Eintragen des Natriums in die amylalkoholische Lösung des fraglichen Produktes zunächst tiefe Kaliumbichromatfärbung auftrat, offenbar bedingt durch den zeitweiligen Ersatz der beweglichen 1-ständigen Wasserstoffatome durch Metall. Die Bildung von Tetraphenyläthan und VIII bei der Umsetzung von Diphenylbrommethan mit 3-Phenyl-inden-lithium-(1) ist so zu deuten, daß sich die primär entstehenden Radikale Diphenylmethyl und Phenylindenyl symmetrisch absättigen.[2])

[1]) Offenbar tritt beim Schmelzen Dehydrierung ein, wie sie bei dem der Verbindung VIII analog gebauten Dibiphenylenäthan und ähnlichen Substanzen schon früher beobachtet worden ist. Vgl. Thiele und Wanscheidt, A. 376, 269 (1910); Magidson, B. 58, 433 (1925); Wanscheidt B. 59, 2092 (1926); E. Bergmann, B. 63, 1626 (1930).

[2]) Analoges wurde beobachtet bei der Umsetzung von Fluorenlithium mit Diphenylbrommethan sowie von Chlorfluoren mit Phenylbiphenylyl-methyl-natrium, Kliegl, B. 62, 1327 (1929); Bergmann, B. 63, 1617 (1930).

Digitized by Google

Bei längerem Stehen der Rohmutterlaugen schieden sich weitere Krystallisate ab, aus denen bei verschiedenen Ansätzen zwei definierte Nebenprodukte herausgearbeitet werden konnten:

1. Eine Substanz, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Propylalkohol und Eisessig in Form gelblicher, vierseitiger Pyramiden vom Schmelzp. 207—209° rein erhalten wurde und der Analyse nach ein Dimerisationsprodukt des 3-Phenylindens darstellte.

4,330 mg; 0,0706 g Subst.: 14,795 mg, 0,2424 g CO_2, 2,38 mg; 0,0409 g H_2O. — 0,277, 0,400 mg Subst: 3,550, 3,910 mg Campher: 7,8, 9,8°.

$C_{30}H_{24}$	Ber.	C 93,8	H 6,2	M 384
	Gef.	„ 93,2, 93,6	„ 6,2, 6,5	„ 400, 417.

Daß durch Alkalimetalle und alkaliorganische Verbindungen Polymerisationen hervorgerufen werden können, ist eine längst bekannte Tatsache.[1])

2. Eine Substanz, die nach wiederholter Krystallisation aus Eisessig und Propylalkohol rein erhalten wurde und zwar in dimorphen Krystallformen: farblose, dünne Blätter vom Schmelzp. 166—167° und derbe gelbliche Prismen vom Schmelzp. 162—164,5° — letztere Form ist die stabilere —, deren Mischung zwischen 162—166° sich verflüssigte. Die Analyse zeigte das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffs $C_{28}H_{22}$ an.

4,829 mg Subst.: 16,605 mg CO_2, 2,78 mg H_2O. — 0,300, 0,291 mg Subst.: 3,135, 2,980 mg Campher = 10,9; 11,5°.

$C_{28}H_{22}$	Ber.	C 93,9	H 6,1	M 358
	Gef.	„ 93,8	„ 6,4	„ 351, 340.

Daß dieser Kohlenstoff nicht das Skelett der Verbindung I haben kann, zeigte die Reduktion, die nicht zu dem 1-Benzhydryl-3-phenylhydrinden (III) führte: 0,5 g Substanz wurden in 10 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und 0,35 g Natrium in kleinen Stückchen eingetragen. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde in Wasser gegossen, das mit 1,3 ccm Eisessig angesäuert war. Sehr bald schied sich zwischen den Schichten das Reduktionsprodukt (0,5 g) aus, das zunächst recht unscharf schmolz, aber nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzin bei 182—184° sich verflüssigte. Es lag ein Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{24}$ vor, der auch bei der katalytischen Reduktion der Substanz erhalten wurde.

0,0759 g, 4,959 mg Subst.: 0,2598 g, 16,910 mg CO_2 und 0,0454 g, 3,04 mg H_2O. — 0,280, 0,251 mg Subst.: 2,970, 3,020 mg Campher = 10,4, 9,9°.

$C_{28}H_{24}$	Ber.	C 93,3	H 6,7	M 360
	Gef.	„ 93,4, 93,0	„ 6,7, 6,9	„ 362, 336.

[1]) Houben-Weyl, Bd. II, S. 603 (1925). — K. Ziegler, B. 61, 253 (1928); A. 473, 57 (1929).

Digitized by Google

Über die Konstitution dieser Verbindung läßt sich eine Aussage nicht machen. Die naheliegende Vermutung, daß die fragliche Substanz einer Phenylwanderung[1]) ihre Entstehung verdankt, erwies sich als unrichtig; denn das 1-Benzhydryl-2-phenylinden schmilzt bei 175°, sein Reduktionsprodukt bei 151°.

Synthese von 1-Benzhydryl-2-phenylinden.[2])

Aus 5 g 2-Phenylinden[3]) wurde mit 1 g Lithiumäthyl in 60 ccm Benzol in der angegebenen Weise die Lithiumverbindung dargestellt und mit 6,5 g Diphenylbrommethan umgesetzt. Die Aufarbeitung lieferte ein bald krystallisierendes Öl. Aus Propylalkohol prismatische Tafeln vom Schmelzp. 175°.

4,608 mg Subst.: 15,810 mg CO_2, 2,6 mg H_2O.

$C_{28}H_{22}$ Ber. C 93,9 H 6,1 Gef. C 93,6 H 6,3.

Die *Hydrierung* mit Natrium und Amylalkohol (siehe oben) führte zu einem in Amylalkohol löslichen Produkt, das durch Behandlung mit Wasserdampf vom Amylalkohol befreit und mit Äther aufgenommen wurde. Aus letzterem hinterblieb es ölig und wurde mit Essigester zur Krystallisation gebracht und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Schmelzp. 151°.

4,752 mg Subst.: 16,125 mg CO_2, 2,88 mg H_2O.

$C_{28}H_{24}$ Ber. C 93,3 H 6,7 Gef. C 92,5 H 6,8.

Einwirkung von Aluminiumamalgam auf 1-Benzhydryliden-3-phenylinden (I).

3 g des Fulvens wurden in siedendem, nicht getrocknetem Dioxan gelöst und 10 g amalgamiertes Aluminium zugegeben. Es trat lebhafte Reaktion ein, die im Laufe einer Stunde durch Zusatz von 15 ccm Wasser fortgeführt wurde. Dann wurde heiß abgesaugt, das hellgelbe Filtrat mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels verblieb ein festes Produkt, das durch fraktionierte Krystallisationen aus Propylalkohol und Benzin in seine zwei Komponenten zerlegt wurde: Die schwerer lösliche Substanz erwies sich als 1-Benzhydryl-3-phenyl-inden (V) vom Schmelzp. 174,5—175°, der leichter lösliche Anteil bildete seidenglänzende Nadeln, die nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol und intensivem Trocknen in der Trockenpistole (siedendes Toluol) bei 133—134,5° schmolzen und sich als identisch erwiesen mit dem Nebenprodukt der Jodwasserstoffreduktion. Vor der Trocknung schmilzt das Produkt, in dem 1-Phenyl-3-benzhydryl-inden VI vorliegt, bei 124—125° unter Entwicklung von

[1]) E. Bergmann u. H. Weiss, A. 480, 9 u. zw. S. 26 (1930).

[2]) Ausgeführt von Oskar Zwecker, Dissertation Berlin 1930.

[3]) Darstellung aus 3-Phenylinden nach J. v. Braun, B. 62, 1059 (1929).

Digitized by Google

Gasbläschen, enthält jedoch keine stöchiometrischen Mengen Lösungsmittel.

0,1676 mg Subst.: 0,5760 mg CO_2, 0,0960 mg H_2O.

$C_{28}H_{22}$ Ber. C 93,9 H 6,1 Gef. C 93,7 H 6,4.

Konstitutionsbeweis für den Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 133—134,5°.

0,8 g Kohlenwasserstoff in 25 ccm Amylalkohol wurde mit 2 g Natrium reduziert, wobei vorübergehende tiefgelbe Färbung der Lösung eintrat. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde in Wasser gegossen, das mit 5,5 ccm Eisessig angesäuert war, mit Wasserdampf destilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung angesäuert, getrocknet und eingedampft. Es hinterblieb ein Öl, das mit einigen Tropfen Aceton sofort krystallisierte. Aus Eisessig Krystalle, die für sich und mit 1-Benzhydryl-3-phenylhydrinden gemischt bei 133—135° schmolzen und somit letzteren Kohlenwasserstoff darstellten (Ausbeute 0,7 g).

II.

Doppelverbindung aus Anthroesäure und Tetrahydroanthroesäure.

Die Hydrierung der Anthroesäure wurde nach der von Schlenk und Bergmann[1]) angegebenen Vorschrift ausgeführt, wobei niemals größere Ansätze als 1,1 g Anthroesäure angewandt wurden. Das Filtrat vom Katalysator wurde mit Wasser ausgefällt und der Niederschlag nach kurzem Stehen im Eisschrank abgesaugt und getrocknet. Dann wurde er in der 20fachen Menge Benzol aufgelöst und die Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen; dabei schied sich eine geringe Menge eines anthroesäurereicheren Produktes (Schmelzpunkt unscharf zwischen 195° und 205°) aus, das abgesaugt und nicht weiter verwertet wurde. (Anthroesäure selbst ist in Benzol außerordentlich wenig löslich.) Das benzolische Filtrat wurde eingedunstet und der Rückstand wiederholt aus Benzin umkrystallisiert, dem einige Tropfen Benzol zugesetzt wurden. Der Schmelzpunkt des grünlich schimmernden Produktes lag bei 190—192°.

0,0482, 0,0500, 0.0917 g, 4,815, 4,562 mg Subst.: 0,1412, 0,1474, 0,2697 g, 14,135, 13,420 mg CO_2 und 0,0237, 0,0252, 0,0459 g, 2,43 2,21 mg H_2O.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

$C_{15}H_{12}O_2$ Ber. C 80,3 H 5,3
Gef. „ 79,9, 80,2, 80,2, 80,1, 80,2 „ 5,5, 5,6, 5,6, 5,6, 5,4.

9,10-Dihydroanthracen-9,10-tricarbonsäure.

Die ätherische Lösung der neuen Säure, die nach der im theoretischen Teil angegebenen Methode gewonnen wurde, wurde konzentriert und 12 Stunden bei 0° stehengelassen. Dabei krystallisierte das Ätherat der Tricarbonsäure in prächtigen farblosen Prismen aus, die von eventuellen geringen Beimengungen der gewöhnlich gelblichen 9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dicarbonsäure durch Auslesen getrennt werden können. Die Säure läßt sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen, da sie in manchen Lösungsmitteln (Benzin, Benzol, Toluol, Choroform) nahezu unlöslich, in anderen (Essigester, Methylalkohol, Propylalkohol, Methyläthylketon und 50-proc. Essigsäure) schon in der Kälte spielend löslich ist. Eine Reinigung kann erzielt werden durch Auflösen der Rohsäure in Äther bei Zimmertemperatur und starkes, aber nicht völliges Einengen im Exsiccatorvakuum. Die wohlausgebildeten Krystalle des Ätherats schmelzen bei 289—292° u. Zers. und wurden bei 55° (siedendes Aceton) zur Konstanz getrocknet. Dabei wurde der Krystalläther noch nicht abgegeben. Die Ausbeute bei wiederholten Versuchen betrug etwa 1,5—2 g aus 10 g Anthracen nach 9tägigem Schütteln mit Lithium.

4,470; 4,733 mg Subst.: 10,660; 11,270 mg CO_2 und 2,33; 2,40 mg H_2O.
$C_{17}H_{12}O_6 + C_4H_{10}O$ Ber. C 65,2 H 5,7
Gef. „ 65,0, 64,9 „ 5,8, 5,7.

Bei 100° (siedendes Wasser) wurde im Verlauf von 13 Stunden eine etwa einem Mol. Krystalläther entsprechende Gewichtsabnahme beobachtet.

0,4542 g Subst. verloren 0,0937 g an Gewicht.
$C_{17}H_{12}O_6 + C_4H_{10}O$ Ber. $C_4H_{10}O$ 19,2 Gef. $C_4H_{10}O$ 20,6.

Jedoch war nach der angegebenen Zeit von einer wirklichen Konstanz nicht die Rede, und im Verlauf von weiteren 14 Tagen fand ganz langsam, aber merkbar, eine stetige Gewichtsabnahme statt.

0,4542 g Subst. verloren 0,1331 g an Gewicht.
$C_{17}H_{12}O_6 + C_4H_{10}O$ Ber. $CO_2 + C_4H_{10}O$ 30,5 Gef. $CO_2 + C_4H_{10}O$ 29,3.

Digitized by Google

Wie aus diesen Daten hervorgeht, ist die Abspaltung von CO_2 noch nicht ganz vollständig. Zu demselben Ergebnis führt die Analyse des durch die angegebene intensive Trocknung erhaltenen Produktes

4,021 mg Subst.: 10,370 mg CO_2; 1,59 mg H_2O.

$C_{16}H_{12}O_4$ Ber. C 71,6 H 4,5 Gef. C 70,3 H 4,4.

sowie die Veresterung von 300 mg mit ätherischem Diazomethan. Fraktionierte Krystallisation des Estergemisches aus Propylalkohol lieferte zuerst dünne Tafeln vom Schmelzp. 162—163°, die durch Mischprobe (162—164°) als identisch mit dem β-9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure-dimethylester[1]) erwiesen wurden, dann zu Drusen vereinigte Nadeln und Würfel. Die Nadeln (Schmelzp. 142—145°) wurden nach dem Umkrystallisieren aus Benzin durch Mischprobe als der gleich zu beschreibende Trimethylester der Tricarbonsäure identifiziert; die Würfel schmolzen bei 160—162° und waren wahrscheinlich der α-9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure-dimethylester[2]), doch reichte die gewonnene Menge nicht mehr zur Identifizierung durch Mischprobe aus.

Trimethylester der 9,10-Dihydro-anthracen-9,10,10-tricarbonsäure.

0,55 g Tricarbonsäure-ätherat wurde mit Diazomethan in der üblichen Weise verestert. Ein Teil des Esters schied sich sofort aus; seine Abscheidung wurde durch zwölfstündiges Stehenlassen vervollkommnet. Der Rest fand sich in der ätherischen Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 0,5 g. Der Ester bildet, aus Propylalkohol umkrystallisiert, prächtige, dünne prismatische Stäbe vom Schmelzp. 147,5—148°, die zur Analyse bei 55° (siedendes Aceton) getrocknet wurden.

0,4832 mg Subst.: 11,920 mg CO_2, 2,24 mg H_2O. — 2,861 mg Subst.: 5,690 mg AgJ. — 0,0200, 0,0200 g Subst.: 0,2001, 0,2000 g Campher = 11,6°, 11,1°.

$C_{20}H_{18}O_6$	Ber.	C 67,8	H 5,1	OCH_3 26,3	M 354
	Gef.	„ 67,3	„ 5,2	„ 26,3	„ 345, 360.

Abbau der 9,10-Dihydroanthracen-9,10,10-tricarbonsäure.

Eine Probe des Ätherats der Tricarbonsäure wurde in möglichst wenig 50-proc. Essigsäure in der Kälte gelöst

[1]) Schlenk und Bergmann, A. 463, 138 (1928).
[2]) A. a. O.

Digitized by Google

und die Lösung $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dabei schied sich eine wohlkrystallisierte Substanz aus, die bei 290° u. Zers. schmolz und durch Veresterung (von 0,13 g mit 0,2 g Diazomethan in Äther) als *α-9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure* erwiesen wurde. Die Ätherlösung des Veresterungsversuches hinterließ einen krystallinen Rückstand, der aus Propylalkohol in derben Prismen vom Schmelzp. 162—163,5° krystallisierte. Ausbeute quantitativ. Identifizierung durch Mischprobe.

III.

1. *Triphenylmethylnatrium und Kohlensäurediphenylester.*

Kohlensäurediphenylester (etwas weniger als berechnet) zu Triphenylmethylnatrium gesetzt, gab in glatter Reaktion *Triphenylessigsäure-phenylester* (IX) vom Schmelzp. 124—127° (aus Eisessig).[1])

2. *Triphenylmethylnatrium und Kohlensäurediäthylester.*

Triphenylmethylnatrium und Kohlensäurediäthylester gab analog *Triphenylessigsäureäthylester* (IX) vom Schmelzp. 118—120° (aus Eisessig), wie durch Mischprobe mit einem Präparat erwiesen wurde, das aus Triphenylmethylnatrium und Chlorkohlensäureäthylester[2]) gewonnen worden war.

3. *Tetraphenyläthylendinatrium und Kohlensäurediphenylester.*

4,6 g Tetraphenyläthylen wurden zwei Tage mit Natrium in ätherischer Suspension geschüttelt. Nach dem Dekantieren wurde mit einer ätherischen Lösung von Kohlensäurediphenylester bis zur Entfärbung versetzt. Hierauf wurde mit Wasser durchgeschüttelt, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Ätherrückstand wurde aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt schmolz bei 217—220° und wurde durch Mischprobe als Tetraphenyläthylen erwiesen. Aus dem Filtrat konnte noch etwas Kohlensäurediphenylester isoliert werden. Identifizierung durch Mischprobe.

4. *Fluorenlithium und Kohlensäuredimethylester.*

Fluorenlithium wurde nach der Vorschrift von Schlenk und Bergmann[3]) aus 10 g Fluoren dargestellt. Zu dem

[1]) Schmidlin und Hodgson, B. 41, 445 (1908).
[2]) Schlenk und Bergmann, A. 464, 16 (1928).
[3]) Schlenk und Bergmann, A. 463, 192 (1928).

Digitized by Google

Reaktionsprodukt wurden unter Stickstoff 5,4 g Kohlensäuredimethylester (berechnete Menge) zugefügt. Nach einstündigem Schütteln in der zugeschmolzenen Stickstoffröhre war die Reaktion beendet. Nun wurde die völlig farblose Benzollösung samt dem darin suspendierten Niederschlag (Lithiummethylat) mit Wasser durchgeschüttelt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Als nunmehr das Benzol im Vakuum abdestilliert wurde, hinterblieb ein fester Rückstand, der mit kaltem Methylalkohol verrieben und abgesaugt wurde.

Die methylalkoholische *Lösung* schied bei mehrtägigem Stehen sehr wohlausgebildete Krystalle aus, die abgesaugt und zweimal aus Benzin umkrystallisiert wurden. Die farblosen Prismen, die bei 63° sinterten und bei 66,5° klar schmolzen, wurden durch Mischprobe als *Biphenylen-essigsäuremethylester*[1]) (X) erwiesen.

Das feste in Methylalkohol *nicht gelöste Produkt* wurde mit Methylalkohol ausgekocht. Dabei ging Fluoren in Lösung — beim Erkalten fiel es in den typischen Blättchen aus und konnte durch Mischprobe identifiziert werden. Ein Teil erwies sich jedoch auch in siedendem Methylalkohol unlöslich und konnte durch Krystallisation aus Propylalkohol oder Methyläthylketon in prächtigen Prismen erhalten werden, die bei 228° sinterten und bei 230—232° unter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen. Nach der Analyse lag *Dibiphenylenaceton* (XI) vor.

Die Substanz erwies sich als äußerst schwer verbrennlich, daher wurden die letzten beiden nachstehend wiedergegebenen Analysen im feuchten Sauerstoffstrom ausgeführt.

0,1192, 0,1067, 0,0925, 0,0943 g Subst.: 0,3857, 0,3481, 0,3057, 0,3148 CO_2 und 0,0550, 0,0510 H_2O.

$C_{27}H_{18}O$	Ber. C 90,5	H 5,0	
	Gef. „ 88,3, 89,0, 91,0, 90,0	„ 5,2	5,3.

5. *Diphenylmethylnatrium und Kohlensäuredimethylester.*

10 g Benzhydrylmethyläther wurden 24 Stunden mit Natriumpulver geschüttelt, dann wurde die rotbraune Lösung

[1]) Schlenk und Bergmann, A. 463, 194 (1928).

Digitized by Google

vom überschüssigem Metall abdekantiert und mit Kohlensäuredimethylester bis zur Entfärbung versetzt. Dabei wurden 2,2 g Ester verbraucht, während sich für eine Umsetzung zwischen 2 Mol. Diphenylmethylnatrium und 1 Mol. Kohlensäuredimethylester 2,25 g berechnen.

Die schmutziggraue Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter mit Wasser gewaschen und die Ätherschicht sofort eingedampft. Der stets nach Diphenylmethan riechende Ätherrückstand erstarrte zu einer strahlig krystallisierten, schneeweißen Masse, die auf Ton abgepreßt (Ausbeute durchschnittlich 3,5—4 g) und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Daß in dem so erhaltenen bei 134—134,5° schmelzenden Präparat *Tetraphenylaceton* (XII) vorlag, wurde durch Mischprobe mit einem nach Vorländer und Rack[1]) aus Diphenylessigsäure-äthylester und Natrium gewonnenen Präparat bewiesen.

6. *Dinatriumtetraphenylbutan* (XIII) *und Kohlensäuredimethylester.*

Aus 5 g asym. Diphenyläthylen wurde in der von Schlenk und Bergmann[2]) vorgeschriebenen Weise eine Lösung von Dinatrium-tetraphenylbutan (XIII) bereitet und nach dem Abdekantieren vom überschüssigem Metall mit 2,5 g Kohlensäuredimethylester versetzt. Im Gang der üblichen Aufarbeitung hinterblieb ein fester Rückstand, der aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Die bei 179° schmelzenden schönen Krystalle wurden durch Mischprobe als *1,1,4,4-Tetraphenylcyclopentanon-5* (XIV)[3]) erwiesen. Ausbeute quantitativ.

7. *Anthracen-dilithium und Kohlensäuredimethylester.*

5 g Anthracen wurden mit Lithium 3 Tage geschüttelt und nach dem Abdekantieren vom überschüssigem Lithium mit Kohlensäuredimethylester bis zur Entfärbung versetzt. Nach kurzem Stehen wurde mit Wasser durchgearbeitet. Zwischen den beiden Schichten schied sich sehr wenig eines farblosen amorphen Niederschlages aus, der nicht näher untersucht wurde. Der im Gang der üblichen Aufarbeitung erhaltene halbfeste gelbe Ätherrückstand wurde mit Äther

[1]) A. a. O. [2]) A. 463, 24 (192). [3]) A. a. O.

Digitized by Google

verrieben und abgesaugt, das Filtrat eingedunstet und der Rückstand wiederholt in der gleichen Weise behandelt. Aus Propylalkohol, Amylalkohol oder besser aus Methyläthylketon prismatische Stäbchen des *Bis-dihydroanthracyl-ketons* (XV), die unter Gasentwicklung bei 238—240° schmolzen. Das entweichende Gas wurde qualitativ (durch Schwärzung von Palladiumchlorür-papier) als Kohlenoxyd erkannt.

0,1273, 0.0938, 0,0874, 0,1006, 0.0981 (im feuchten Sauerstoffstrom) g Subst.: 0,4173, 0,3119, 0,2894, 0.3327, 0,3237 g CO_2, 0,0662, 0,0477, 0,0447, 0,0507 g H_2O. — 0,203 g Subst.: 0,2000 g Campher = 12,4°.

$C_{29}H_{22}O$	Ber. C 90,2	H 5,7
	Gef. „ 89,4, 90,7, 90,3, 90,2, 90,0	„ 5,8, 5,7, 5,7, 5,6.

Ber. M 386 Gef. M. 327.

Thermische Zersetzung des Bis-dihydroanthracyl-ketons (XV).

0,2439 bzw. 0,2706 g Subst. gaben beim Erhitzen auf 335—340° (Metallbad, Kohlendioxydstrom) 13,2 ccm (19°, 771 mm) bzw. 14,6 ccm (18°, 772 mm), das von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung so gut wie quantitativ absorbiert wurde, d. h. 88,5 Proc. der berechneten Menge.

Das Gas wurde in einem Kjeldahlkolben mit abwärtsgerichtetem Ansatzrohr entwickelt und über 50-proc. Kalilauge aufgefangen, hernach in der üblichen Weise in eine Hempelsche Bürette übergeführt. Bei der Zersetzung trat keine Verkohlung ein.

Der Rückstand wurde folgendermaßen aufgearbeitet: Beim Ausziehen mit Äther löste sich so gut wie alles; beim Stehen der Lösung über Nacht schieden sich etwas bräunlich gefärbte, schöne Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester für sich und mit reinem *Anthracen* gemischt bei 213—215° schmolzen. Das Filtrat dieser Krystallisation wurde abgedampft und der Rückstand in heißem gewöhnlichen Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten krystallisierte noch Anthracen aus, aus Eisessig Schmelzp. und Mischschmelzp. 212—215°. Das alkoholische Filtrat hinterließ beim Eindampfen einen bald erstarrenden Rückstand, der auf Ton gepreßt und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Er schmolz zu einer trüben Flüssigkeit bei 105°, genau wie ein Vergleichspräparat von *Dihydroanthracen* (Mischprobe).

Digitized by Google

8. *Anthracen-dinatrium und Kohlensäure-dimethylester.*

Bei der ganz analogen Behandlung von Anthracen mit Natrium und darauffolgender Umsetzung mit Kohlensäure-dimethylester entstand fast quantitativ der krystallisierte Körper XV vom Schmelzp. 238°, dessen Identität mit dem aus Anthracen-dilithium erhaltenen Produkt durch Mischprobe erwiesen wurde.

9. *Enolat des Tetraphenylacetons.*

Tetraphenylaceton wurde in Äther gelöst und in einer Stickstoffröhre unter Luftausschluß mit Natriumpulver geschüttelt. Von Zeit zu Zeit mußte der entstehende Druck abgelassen werden, indem das seitliche Ansatzrohr des Gefäßes in der Flamme vorsichtig geöffnet wurde. Nach 3 Tagen war die Umsetzung beendet, denn nach dieser Zeit war kein Überdruck mehr im Rohr wahrzunehmen. Nunmehr wurde die etwas gelblich gewordene ätherische Lösung vom Natrium abdekantiert und mit einigen Kubikzentimetern Dioxan versetzt. Alsbald begannen sich Krystalle abzuscheiden, deren Menge beim Kühlen des Gefäßes mit Eis sich so vermehrte, daß die Flüssigkeit nahezu völlig zu einem Brei gut ausgebildeter Nädelchen erstarrte. Die Substanz wurde in der für solche Körper üblichen Weise unter Stickstoff isoliert.

0,1588 g Subst.: 0,0293 g Na_2SO_4.

$C_{27}H_{21}ONa$ Ber. Na 6,0 Gef. Na 6,0.

Destilliert man das Enolat in kleinen Mengen (0,1 g) rasch aus einem wagerecht gehaltenen Reagensglas, so erhält man ein Öl, das die Farbreaktion des Tetraphenylallens mit konz. H_2SO_4 (rotviolett-dunkelgrün-dichroitisch, bald in Gelbrot übergehend) in großer Intensität zeigte und aus dem nach dem Erstarren *Tetraphenyl-propylen* (Schmelzpunkt und Mischprobe 126—127°) und Tetraphenylallen (Schmelzpunkt und Mischprobe 164—165°) ohne Mühe isoliert werden konnten.

Wie ein orientierender Versuch zeigte, kann in ganz analoger Weise das Enolat des Bis-dihydro-anthracylketons (XV) gewonnen werden, doch ist seine große Ätherlöslichkeit einer Reindarstellung recht hinderlich.

Digitized by Google

Über die Isomerie der Derivate des 2-Oxypyridins;

von *C. Räth.*

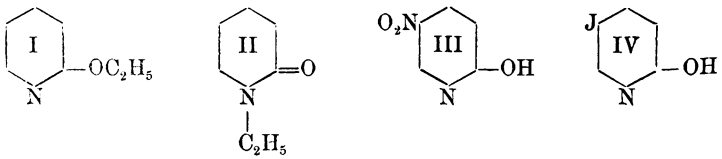
VIII. Mitteilung.[1])

Über Derivate des Pyridins von *A. Binz* und *C. Räth.*

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 30. Oktober 1930.)

v. Pechmann und Baltzer[2]) haben gezeigt, daß das 2-Oxypyridin bei der Alkylierung je nach Wahl der Methode zwei tautomere Verbindungen liefert. Der bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl erhaltenen Verbindung sprachen sie die Struktur eines wahren Äthers (I) zu, während sie die Substanz, die bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das 2-Oxypyridin in Gegenwart von Alkali erhalten wird, als ein N-Äthyl-2-oxo-pyridin (II) ansahen.



Zur Begründung führen sie an, daß beim Kochen mit Natriumamalgam Verbindung I als einzige flüchtige Base Ammoniak, Verbindung II lediglich Athylamin liefert. Diese Beobachtung kann indessen nicht als beweisend angesehen werden, denn bei der Aufspaltung des Pyridins bzw. seiner Homologen unter den angegebenen Bedingungen, wird nicht nur Ammoniak gebildet, sondern es entstehen auch aliphatische Amine.

Thilepape[3]) konnte zeigen, daß 2-Pyridon bezw. 2-Oxypyridin mit Hilfe der Kishner-Wolffschen Reduktionsmethode[4]) in Pyridin überführbar ist. Da das nach dem

[1]) VII. Mitt. A. 480, 172 (1930). [2]) B. 24, 3144 (1891).
[3]) B. 55, 2929 (1922). [4]) A. 394, 86 (1912).

Digitized by Google

Reaktionsverlauf als Zwischenprodukt zu erwartende 1,2-Dihydropyridin-2-hydrazon nicht isoliert werden konnte, ist bei der stark ausgeprägten Tautomerie das Gelingen jener Reaktion ebenfalls kein Beweis dafür, daß die Ausgangssubstanz tatsächlich in der Ketoform vorgelegen hat.

Durch die vorliegende Arbeit soll weiteres Material über die Entstehung derartiger Isomeren beigebracht, ihre Konstitution festgelegt und vor allem geprüft werden, *ob dem Vorhandensein negativer Substituenten im Pyridinkern bestimmender Einfluß auf die Bildung der betreffenden Isomeren zukommt.* Zu diesem Zwecke wurde nach verschiedenen Verfahren eine größere Anzahl von Alkylierungsprodukten des *2-Oxy-5-nitro-pyridins* (III) und des *2-Oxy-5-jodpyridins* (IV) dargestellt.

Durch die Einwirkung von Dimethylsulfat auf III bei Gegenwart von Alkali, wie auch durch die Umsetzung seines Kaliumsalzes mit Jodmethyl wurde in einer Ausbeute von etwa 80 Proc. eine Verbindung vom Schmelzp. 175° gewonnen, die mit Wasserdampf nicht flüchtig und geruchlos ist, bitter schmeckt, sich leicht in heißem Wasser, schwer in Äther löst. Daneben entstand in einer Ausbeute von 0,8 Proc. eine mit Wasserdampf flüchtige Verbindung vom Schmelzpunkt 109°, von stark aromatischem Geruch, süßem Geschmack, geringer Löslichkeit in heißem Wasser, großer in Äther. Wurde bei der Umsetzung mit Jodmethyl statt des Kaliumsalzes das Silbersalz angewandt, so konnte eine beträchtliche Menge (16 Proc.) der flüchtigen Verbindung vom Schmelzp. 109° erhalten werden, neben 60 Proc. der nicht flüchtigen vom Schmelzp. 175°.

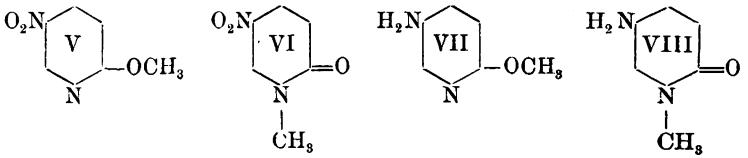
Ähnlich verläuft die Umsetzung von 2-Oxy-5-jodpyridin als Kaliumsalz oder Silbersalz mit Jodmethyl. Im ersten Falle bildet sich eine wasserdampfflüchtige Verbindung, allerdings nur in Spuren, während in der Hauptsache (80 Proc.) eine nichtflüchtige Substanz vom Schmelzp. 74° entsteht. Im andern Falle wurde auch hier die flüchtige (14 Proc.) neben der nichtflüchtigen (45 Proc.) Verbindung erhalten. In den Eigenschaften (Geschmack, Löslichkeit)

Digitized by Google

zeigen die Jodverbindungen Übereinstimmung mit den entsprechenden Nitroderivaten.

Es hat sich somit gezeigt, daß auch bei Anwesenheit negativer Substituenten im Pyridin die Bildung von isomeren Alkylierungsprodukten erfolgt.

Zur Bestimmung ihrer Konstitution war zwischen dem Äther, dem *2-Methoxy-5-nitropyridin* (V) und der Oxoverbindung, dem *N-Methyl-2-oxo-5-nitropyridin* (VI) zu entscheiden.



Da die wasserdampfflüchtige Verbindung nur bei der Umsetzung des Silbersalzes in nennenswerter Ausbeute erhalten wurde, kommt ihr wahrscheinlich in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen bei der Alkylierung des nicht substituierten 2-Oxypyridins und unter der Voraussetzung, daß der dort gegebene Konstitutionsbeweis zu Recht besteht, Formel (V) zu. In diesem Fall durfte die Verbindung bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen werden. Dahin angestellte Versuche bestätigten diese Annahme, da unter den verschiedensten Versuchsbedingungen keine Einwirkung des Pentachlorids erfolgte, sondern immer das Ausgangsmaterial wiedergewonnen wurde. Ist durch den negativen Verlauf dieser Reaktion die Konstitution als Äther sehr wahrscheinlich gemacht, so wird sie durch die folgende bewiesen. Bringt man 2-Jod-5-nitropyridin[1]) mit Natriummethylat zur Umsetzung, so erhält man in guter Ausbeute das 2-Methoxy-5-nitropyridin, eine Substanz, die mit der vorgenannten wasserdampfflüchtigen völlig identisch ist. Selbstverständlich wird bei dieser Reaktion von der isomeren nichtflüchtigen Verbindung nichts erhalten.

[1]) Diese Substanz wurde durch die Oxydation von 2-Hydrazino-5-nitropyridin mit Jod-Jodkali gewonnen; über die näheren Versuchsbedingungen wird demnächst berichtet werden.

Digitized by Google

Wenn somit der nichtflüchtigen Substanz nur noch die Konstitution einer N-Alkylverbindung zugeschrieben werden konnte, so gelang auch in diesem Falle der direkte Beweis. Mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid usw. ist die Carbonylgruppe im 2-Pyridon und den entsprechenden Alkylderivaten nicht nachzuweisen. Auch im Falle des 2-Oxy-5-nitropyridins schlugen in dieser Richtung angestellte Versuche fehl. Ebenso mißlangen die Versuche, mit Hilfe des Hoffmannschen Abbaues den Beweis für den Sitz der Methylgruppe am Stickstoff zu erbringen, da diese Substanzen infolge ihres zu stark sauren Charakters nicht mehr zur Bildung von quaternären Basen befähigt sind. Dagegen zeigen die Einwirkungsprodukte von Bromcyan einerseits, von Phosphorpentachlorid andererseits, daß sich in der Nachbarstellung zum Kernstickstoff eine Carbonylgruppe befinden muß. Bromcyan wirkt bei höherer Temperatur bromierend[1]), Phosphorpentachlorid liefert entsprechend den Arbeiten von Emil Fischer[2]) das 2-Chlor-5-nitropyridin. Somit ist auch die Konstitution der nichtflüchtigen Verbindung als ein N-Methyl-2-oxo-5-nitropyridin (VI) festgelegt.

Versuche, das 2-Methoxy-5-nitropyridin (V) in das N-Methyl-2-oxo-5-nitro-pyridin analog den Arbeiten von Haitinger und Lieben[3]) umzulagern, schlugen fehl.

Die bei den Nitroverbindungen beobachtete Tautomerie zeigt sich auch bei den *Aminen*. Man erhält bei der Reduktion des 2-Methoxy-5-nitropyridins eine Base vom Schmelzp. 135—136° (VII), während das N-Methyl-2-oxo-5-nitropyridin eine Base mit Schmelzp. 125—126 (VIII) liefert.

Bei den Homologen der Alkylierungsprodukte des 2-Oxy-5-nitropyridins wurden dieselben Beobachtungen gemacht wie bei den eben näher beschriebenen Methylderivaten.

Von Alkoxyverbindungen wurden außer den schon genannten noch dargestellt: *2-Äthoxy-5-nitropyridin* und *2-Benzyloxy-5-nitropyridin.*

[1]) B. **36**, 2286 (1903); **41**, 2100 (1908).
[2]) B. **31**, 609 (1898); **39**, 423 (1906).
[3]) M. 6, 323 (1885).

Digitized by Google

Von N-Alkylverbindungen wurden ferner die folgenden erhalten:

1. *N-(n)-Propyt-2-oxo-5-nitropyridin*, Schmelzp. 76—77°,
2. *N-Isopropyl-2-oxo-5-nitropyridin*, Schmelzp. 86—89°,
3. *N-(n)-Butyl-2-oxo-5-nitropyridin*, Schmelzp. 46—47°,
4. *N-Äthyl-2-oxo-5-jodpyridin*, Siedep.$_{22}$ 179—185°, Schmelzp. 75 bis 76°,
5. *N-(n)-Propyl-2-oxo-5-jodpyridin*, Siedep.$_{15}$ 185—188°, Öl,
6. *N-Isopropyl-2-oxo-5-jodpyridin*, Schmelzp. 110—111°,
7. *N-(n)-Butyl-2-oxo-5-jodpyridin*, Siedep.$_{12}$ 185°, Öl,
8. *N-Octyl-2-oxo-5-jodpyridin*, Siedep.$_{12}$ 221—222°, Öl,
9. *N-Benzyl-2-oxo-5-jodpyridin*, Schmelzp. 100—101°.

Bei diesen Verbindungen sinken die Schmelzpunkte, wenn auch nicht stetig, mit zunehmender Länge des Alkylrestes bis zur Erreichung des flüssigen Zustandes. Zugleich nimmt die Neigung zur Bildung von Alkoxyverbindungen ab, die sich schließlich nur noch durch den Geruch des mit Wasserdampf Flüchtigen verraten.

Der *Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt* danke ich für die Überlassung von Ausgangssubstanzen, der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* für die Unterstützung der Arbeiten und Herrn Dr. Schlottmann für seine Hilfe bei der Durchführung der praktischen Versuche.

Beschreibung der Versuche.

1. 2-Methoxy-5-nitro-pyridin (V).

a) *Aus dem Silbersalz von 2-Oxy-5-nitro-pyridin.*

35 g 2-Oxy-5-nitropyridin, gelöst in 2 Liter Wasser und 14 g Kaliumhydroxyd, wurden unter Lichtausschluß mit 43 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser in das gelbe, voluminöse *Silbersalz* verwandelt, abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute fast quantitativ.

0,1362 g Subst.: 0,0596 g Ag

$C_5H_3O_3N_2Ag$ Ber. Ag 43,70 Gef. Ag 43,76.

60 g dieses Silbersalzes in 300 ccm siedendem Methanol suspendiert wurden 8 Stunden mit 40 g Methyljodid gekocht. Das entstandene 2-Methoxy-5-nitropyridin geht mit Wasserdampf in Form weißer Nadeln über. Schmelzpunkt nach dem Umlösen aus Äther 108—109°. Ausbeute 5,8 g (15,6 Proc. der Theorie). Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Wasser.

Digitized by Google

0,1554 g Subst.: 0,2668 g CO_2. 0,0562 g H_2O. — 5,937 mg Subst.: 0,936 ccm N (755 mm, 21°).

$C_6H_6O_3N_2$	Ber. C 46,73	H 3,93	N 18,19
	Gef. „ 46,82	„ 4,05	„ 18,19.

Aus dem Rückstande der Wasserdampfdestillation wurden 23 g (60 Proc. der Theorie) einer Substanz vom Schmelzp. 175° gewonnen, die sich als *N-Methyl-5-nitro-2-pyridon* (s. bei 2) erwies.

b) *Aus 2-Jod-5-nitro-pyridin und Natriummethylat.*

25 g 2-Jod-5-nitro-pyridin in 150 ccm abs. Methanol suspendiert wurden mit Natriummethylat versetzt, das aus 2,8 g Natrium und 50 ccm abs. Methanol hergestellt worden war. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde Dampf hindurchgeleitet, wobei 2-Methoxy-5-nitropyridin vom Schmelzp. 108—109° in einer Ausbeute von 33,8 Proc. der Theorie überging. Eine Mischprobe aus den Präparaten a) und b) ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Im Rückstande der Dampfdestillation wurde kein N-Methyl-5-nitro-2-pyridon gefunden.

Nach 4stündigem Erhitzen von 5 g 2-Methoxy-5-nitropyridon mit 6,9 g *Phosphorpentachlorid* im Ölbad auf 140 bis 150°, Eingießen in 250 ccm Wasser und Durchleiten von Wasserdampf wurden 30 Proc. unveränderter Substanz (Schmelzp. 108°) wiedergewonnen. Im Rückstand fanden sich nur harzartige Massen, dagegen konnten weder aus dem Rückstand noch aus dem Destillat chlorierte Produkte gewonnen werden.

Versuche, zur Umlagerung[1]) des 2-Methoxy-5-nitro-pyridins in das Tautomere durch 3stündiges Erhitzen auf 110°, schließlich im Bombenrohr von 150—200°, mit und ohne Wasser, verliefen ergebnislos.

2. N-Methyl-5-nitro-2-pyridon (VI).

250 g 2-Oxy-5-nitro-pyridin werden mit 100 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter Wasser $^1/_2$ Stunde gekocht. Nach dem Filtrieren und Abkühlen scheidet sich in gelbbraunen Tafeln

[1]) Vgl. Haitinger und Lieben, M. 6, 323 (1885).

Digitized by Google

das Kaliumsalz der Formel $C_5H_3O_3N_2K \cdot 2H_2O$ ab (ber. H_2O 16,82, gef. 17,15).

70 g dieses Salzes werden $1^1/_2$ Stunden in 325 ccm 96-proc. Alkohol mit 56 g Methyljodid gekocht. Aus der dunkelroten Lösung geht mit Wasserdampf eine kleine Menge (0,8 Proc. d. Th.) des bei 1 beschriebenen 2-Methoxy-5-nitropyridins über. Aus dem Rückstand krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 175° das N-Methyl-5-nitro-2-pyridon. Ausbeute 83 Proc. der Theorie.

0,1998 g Subst.: 0,3452 g CO_2, 0,0737 g H_2O. — 0,1054 g Subst.: 17,0 ccm N (23°, 741 mm).

$C_6H_6O_3N_2$	Ber.	C 46,73	H 3,93	N 18,19
	Gef.	„ 47,12	„ 4,13	„ 18,13.

Dieselbe Verbindung wurde erhalten durch Lösen von 20 g 2-Oxy-5-nitro-pyridin und 16,3 g Kaliumhydroxyd in 163 ccm Wasser in der Hitze, Zugabe von 18,1 g Dimethylsulfat und 4stündiges Kochen. Die ausgeschiedenen Krystalle (81,8 Proc. der Theorie) schmolzen bei 75°. Gef. C. 46,58, H 4,11.

Bei 6stündigem Erwärmen von 5 g N-Methyl-5-nitro-2-pyridon in 200 ccm Äther mit überschüssigem *Bromcyan* unter Rückfluß ergab sich keine Einwirkung, wohl dagegen bei 4stündigem Erhitzen von 7,7 g N-Methyl-5-nitro-2-pyridon mit 12 g Bromcyan bei 180° im Bombenrohr. Nach dem Extrahieren mit Aceton und Entfärben mit Tierkohle wurden lange, fast farblose Nadeln von *N-Methyl-3-brom-5-nitro-2-pyridon* erhalten. Schmelzp. 124—125°. Wenig löslich in heißem Wasser. Die mit Salpetersäure versetzte Lösung gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag.

4,865 mg Subst.: 0,505 ccm N (21°, 756 mm). — 0,1779 g Subst.: 0,1417 g AgBr.

$C_6H_5O_3N_2Br$ Ber. N 12,03 Br 34,30 Gef. N 11,98 Br 33,90.

3. 2-Methoxy-5-amino-pyridin (VII).

In eine Lösung von 6 g 2-Methoxy-5-nitro-pyridin in 250 ccm absol. Äther wurden nach Zugabe von 27,7 g fein gepulvertem wasserfreiem Stannochlorid unter Eiskühlung und starkem Schütteln $2^1/_2$ Stunden trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dabei verschwindet das Stannochlorid, und ein weißer flockiger Niederschlag tritt an seine Stelle.

Digitized by Google

Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad läßt man erkalten, filtriert, wäscht den Rückstand mehrmals mit Äther, schwemmt ihn in wenig Wasser auf, macht mit Natronlauge stark alkalisch und ätherт aus. Die ätherische Schicht wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Hierbei scheidet sich eine bei 135—136° schmelzende gelbe kristalline Substanz aus[1]), die sich auf Ton im Vakuum trocknen ließ und anscheinend das Amin ist. Wegen ihrer großen Luftempfindlichkeit ließ sich aber nur das *Chlorhydrat* analysieren.

Das Chlorhydrat wurde gewonnen durch elektrolytische Entzinnung des nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade (vgl. o.) und nach dem Filtrieren erhaltenen Rückstandes, der in Salzsäure aufgeschwemmt wurde und während des Entzinnens in Lösung ging, durch darauffolgendes Einengen im Vakuum und mehrmaliges Umfällen aus alkoholischer Lösung mit Äther. Auch diese Verbindung ist unbeständig. Die anfangs farblosen Krystalle von *2-Methoxy-5-amino-pyridin-dichlorhydrat* färben sich allmählich braun bis schwarz. Die wäßrige und die methanolische Lösung fluoreszieren in blau.

4,407 mg Subst.: 5,706 mg CO_2, 2,161 mg H_2O. — 4,575 mg Subst.: 0,561 ccm N (24°, 764 mm). — 0,145 mg Subst.: 0,2106 g AgCl.

$C_6H_8ON_2 \cdot 2\,HCl$	Ber. C 36,54	H 5,16	N 14,22	Cl 36,00
	Gef. „ 35,31	„ 5,49	„ 14,17	„ 35,93.

4. N-Methyl-5-amino-2-pyridon (VIII).

33,5 g N-Methyl-5-nitro-2-pyridon in 455 ccm 33-proc. Salzsäure gelöst, werden auf dem Wasserbade allmählich mit 118 g Zinn versetzt und $1^1/_2$ Stunden erwärmt. Aus der auf 1 Liter verdünnten Lösung wird das Zinn elektrolytisch entfernt. Von dem nach dem Einengen im Vakuum auskrystallisierten *N-Methyl-5-amino-2-pyridon-dichlorhydrat* (Cl ber. 36,54, gef. 35,33) werden 8 g in wenig Wasser gelöst, mit 10 ccm konz. Natronlauge versetzt und mit 10 ccm Chloroform durchgeschüttelt. Die blaurot fluoreszierende Chloroformlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das krystallin ausgeschiedene N-Methyl-5-amino-2-pyridon wird mit wenig Alkohol und

[1]) Infolge der starken Luftempfindlichkeit sind die Ausbeuten wechselnd.

Digitized by Google

Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute sehr gering. Schmelzp. 125—126° unter Zersetzung.

3,729 mg Subst.: 7,969 mg CO_2, 2,348 mg H_2O. — 4,469 mg Subst.: 0,866 ccm N (22°, 755 mm).

$C_6H_8ON_2$	Ber.	C 58,03	H 6,49	N 22,58
	Gef.	„ 58,28	„ 7,05	„ 22,28.

5. 2-Äthoxy-5-nitro-pyridin.

24,7 g des Silbersalzes des 2-Oxy-5-nitropyridins in 200 ccm Alkohol wurden mit 16 g Äthyljodid wie bei 1 umgesetzt und aufgearbeitet. Schmelzp. 91—92°, Ausbeute 34,3 Proc. der Theorie.

0,1322 g Subst.: 0,2412 g CO_2, 0,0573 g H_2O. — 0,1407 g Subst.: 20,48 ccm N (22°, 758 mm).

$C_7H_8O_3N_2$	Ber.	C 49,98	H 4,80	N 16,67
	Gef.	„ 49,76	„ 4,85	„ 16,80.

Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillationen wurden etwa 40 Proc. der Theorie N-Äthyl-5-nitro-2-pyridon gewonnen.

6. N-Äthyl-5-nitro-2-pyridon.

16 g Kaliumsalz des 2-Oxy-5-nitro-pyridins und 54 g Äthyljodid in 250 ccm 96-proc. Alkohol wurden wie bei 2 umgesetzt und aufgearbeitet. Schmelzp. 142—143°. Ausbeute 76,3 Proc. der Theorie.

0,1675 g Subst.: 0,3058 g CO_2, 0,0730 g H_2O. — 4,140 mg Subst.: 0,592 ccm N (22°, 762 mm).

$C_7H_8O_3N_2$	Ber.	C 49,98	H 4,80	N 16,67
	Gef.	„ 49,80	„ 4,88	„ 16,59.

7. 2-Benzyloxy-5-nitro-pyridin.

24 g Silbersalz des 2-Oxy-5-nitro-pyridins wurden mit 22,5 g Benzyljodid in 150 ccm Methanol wie bei 1 umgesetzt und aufgearbeitet. Aus Äther farblose Nadeln. Schmelzp. 107—108°. Ausbeute 21,7 Proc. der Theorie.

4,87 mg Subst.: 11,350 mg CO_2, 1,764 mg H_2O. — 4,530 mg Subst.: 0,485 ccm N (23°, 762 mm)

$C_{12}H_{10}O_3N_2$	Ber.	C 62,58	H 4,38	N 12,18
	Gef.	„ 63,56	„ 4,05	„ 12,38.

8. N-Benzyl-5-nitro-2-pyridon.

30 g Kaliumsalz des 2-Oxy-5-nitro-pyridins wurden mit 23 g Benzylchlorid in 150 ccm abs. Alkohol wie bei 2 umgesetzt und aufgearbeitet. Mit Wasserdampf geht eine kleine Menge der bei 7 be-

Digitized by Google

schriebenen Substanz über. Im Rückstand bleiben dunkelgelbe Krystalle, die aus Alkohol oder aus viel heißem Wasser umgelöst werden. Schmelzp. 105—106°. Ausbeute 87,5 Proc. der Theorie.

0,1316 g Subst.: 0,2999 g CO_2, 0,0512 g H_2O. — 4,602 mg Subst.: 0,493 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{12}H_{10}O_3N_2$	Ber.	C 62,58	H 4,38	N 12,18
	Gef.	„ 62,15	„ 4,35	„ 12,38.

9. N-Propyl-5-nitro-2-pyridon.

60 g Kaliumsalz des 2-Oxy-5-nitro-pyridins in 250 ccm Äthylalkohol suspendiert, werden mit 59 g n-Propyljodid 5 Stunden erwärmt und wie bei 2 aufgearbeitet. Nach Entfernung des etwa entstandenen Tautomeren mit Wasserdampf hinterbleibt der Rückstand teils in Nadelform, teils als braunes Öl. Nach dem Umlösen aus viel heißem Wasser Nadeln vom Schmelzp. 76—77°. Ausbeute 67,8 Proc. der Theorie.

0,1546 g Subst.: 0,2987 g CO_2, 0,0788 g H_2O. — 0,1652 g Subst.: 21,5 ccm N (17°, 752 mm).

$C_8H_{10}O_3N_2$	Ber.	C 52,72	H 5,53	N 15,39
	Gef.	„ 52,69	„ 5,73	„ 15,16.

10. N-Isopropyl-5-nitro-2-pyridon.

60 g Kaliumsalz wie bei 9 werden mit 59 g Isopropyljodid in 250 ccm Alkohol wie bei 2 umgesetzt und aufgearbeitet. Mit Wasserdampf gingen nur Spuren des O-Äthers über, die durch den Geruch kenntlich waren. Aus Wasser gelbe Nadeln. Schmelzp. 86—90°. Ausbeute 52 Proc. der Theorie.

0,1448 g Subst.: 0,2746 g CO_2, 0,0680 g H_2O. — 0,1338 g Subst.: 17,7 ccm N (17°, 750 mm).

$C_8H_{10}O_3N_2$	Ber.	C 52,72	H 5,53	N 15,39
	Gef.	„ 51,72	„ 5,26	„ 15,37.

11. N-Butyl-5-nitro-2-pyridon.

60 g Kaliumsalz wie bei 9 werden mit 62 g Butyljodid in 250 ccm Alkohol umgesetzt und wie bei 2 aufgearbeitet. Nach der Destillation mit Wasserdampf hinterbleiben fast farblose Nadeln, die, aus Wasser umgelöst, bei 46—47° schmelzen. Ausbeute 66,6 Proc. der Theorie.

3,879 mg Subst.: 7,662 mg CO_2, 2,060 mg H_2O. — 0,1278 g Subst.: 15,9 ccm N (21°, 745 mm).

$C_9H_{12}O_3N_2$	Ber.	C 55,07	H 6,17	N 14,29
	Gef.	„ 53,87	„ 5,94	„ 13,36.

Digitized by Google

12. 2-Methoxy-5-jod-pyridin.

22,1 g 2-Oxy-5-jod-pyridin, in 400 ccm Wasser mit 5,6 g Kaliumhydroxyd gelöst, geben mit 17 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser ein schwach gelbes Silbersalz. Ausbeute 78 Proc.

C_5H_3ONJAg Ber. Ag 32,91 Gef. Ag 33,12.

22 g dieses Silbersalzes, in 75 ccm Methanol suspendiert, werden mit 9,6 g Methyljodid 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht ein schweres gelbes Öl über, das abgetrennt und unter 15 mm Druck bei 109—110° farblos übergeht. Ausbeute 13,9 Proc. der Theorie.

5,113 mg Subst.: 5,833 mg CO_2, 1,342 mg H_2O. — 9,910 mg Subst.: 0,539 ccm N (24°, 758 mm). — 0,1268 g Subst.: 0,1241 g AgJ.

C_6H_6ONJ	Ber.	C 30,64	H 2,57	N 5,96	J 54,01
	Gef.	„ 31,11	„ 2,94	„ 6,24	„ 52,90.

Das 2-Methoxy-5-jod-pyridin ist sehr zersetzlich, färbt sich an der Luft schnell gelb und braun, hat stark aromatischen Geruch und süßen Geschmack. Die Chlorhydrate dieser und der im folgenden beschriebenen Verbindungen wurden erhalten durch Lösen der Basen in Alkohol und Fällen mit ätherischem Chlorwasserstoff.

Chlorhydrat. Schmelzp. 145—150° unter Zersetzung.

$C_6H_6ONJ.HCl$ Ber Cl 13,06 Gef. Cl 13,06.

Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation wurden etwa 45 Proc. der Theorie der bei 13 beschriebenen tautomeren Verbindung gewonnen.

13. N-Methyl-5-jod-2-pyridon.

25 g 2-Oxy-5-jod pyridin, in 100 ccm 96-proc. Alkohol mit 6,5 g gepulvertem Kaliumhydroxyd heiß gelöst, werden allmählich mit 16,5 g Methyljodid versetzt. Nach zweistündigem Kochen wird das beim Abkühlen ausgeschiedene Gemisch von Kaliumjodid und von N-Methyl-5-jod-2-pyridon abfiltriert und mit heißem Benzol extrahiert. Nach Eindunsten der benzolischen Lösung destilliert man im Vakuum. Das bei etwa 185° unter 12 mm übergehende Öl erstarrt zu gelben Krystallen vom Schmelzp. 73—74°. Ausbeute 80 Proc. der Theorie. Die tautomere, mit Wasserdampf flüchtige Verbindung wird nur in Spuren erhalten.

0,1992 g Subst.: 0,2248 g CO_2, 0,0652 g H_2O. — 0,1852 g Subst.: 9,5 ccm N (25°, 732 mm).

C_6H_6ONJ	Ber.	C 30,64	H 2,57	N 5,96
	Gef.	„ 30,78	„ 3,66	„ 5,66.

Chlorhydrat. Schmelzp. 130° u. Zers.

$C_6H_6ONJ.HCl$ Ber. Cl 13,06 Gef. Cl 12,80.

Digitized by Google

14. N-Äthyl-5-jod-2-pyridon.

10 g 2-Oxy-5-jodpyridin werden mit 3 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol heiß gelöst und wie bei 13 mit 7,1 g Äthyljodid umgesetzt, filtriert und der Rückstand zusammen mit dem eingedunsteten Filtrat mit heißem Benzol extrahiert. Nach Eindunsten der benzolischen Lösung destilliert man im Vakuum; aus dem bei etwa 180—185° unter 22 mm übergehenden Öl erhält man aus Ligroin unlösbare Nadeln. Schmelzpunkt 75—76°. Ausbeute 64 Proc. der Theorie.

0,1344 g Subst.: 6,4 ccm N (21°, 759 mm). — 0,2831 g Subst.: 0,2670 g AgJ.

C_7H_8ONJ Ber. N 5,63 J 50,97 Gef. N 5,52 J 50,98.

Chlorhydrat. $C_7H_8ONJ.HCl$ Ber. Cl 12,42 Gef. Cl 12,60.

Die tautomere, mit Wasserdampf flüchtige Verbindung wird nur in Spuren erhalten.

15. N-Propyl-5-jod-2-pyridon.

25 g 2-Oxy-5-jod-pyridin wurden mit 7 g Kaliumhydroxyd in 150 ccm Alkohol heiß gelöst und wie bei 13 mit 21 g n-Propyljodid umgesetzt. Mit Wasserdampf gingen Spuren von 2-Propoxy-5-jod-pyridin über. Das beim Erkalten aus dem Rückstand ausgeschiedene Öl ging bei 15 mm Druck und 185—188° über. Ausbeute 74,2 Proc.

0,1628 g Subst.: 7,45 ccm N (19°, 735 mm). — 0,3241 g Subst.: 0,2912 g AgJ.

$C_8H_{10}ONJ$ Ber. N 5,33 J 48,26 Gef. N 5,17. J 48,57.

Chlorhydrat. Schmelzp. 112° u. Zers.

$C_8H_{10}ONJ.HCl$ Ber. Cl 11,84 Gef. Cl 12,03.

16. N-Isopropyl-5-jod-2-pyridon.

22,1 g 2-Oxy-5-jodpyridin wurden mit 7 g Kaliumhydroxyd, 100 ccm Alkohol, 18 g Isopropyljodid wie oben umgesetzt und mit Wasserdampf behandelt, wobei nur Spuren übergingen. Aus dem Rückstand krystallisierten schwach gelbe Nadeln. Schmelzp. 110—111°. Ausbeute 60 Proc. der Theorie.

0.1538 g Subst.: 7,5 ccm N (22°, 753 mm). — 0,6809 g Subst.: 0,6093 g AgJ.

$C_8H_{10}ONJ$ Ber. N 5,33 J 48,26 Gef. N 5,59 J 48,37.

17. N-Butyl-5-jod-2-pyridon.

60 g 2-Oxy-5-jod-pyridin, 17 g Ätzkali, 51 g n-Butyljodid in 250 ccm Alkohol, wie oben umgesetzt, gaben nach dem Eindunsten

Digitized by Google

und Auskochen des Rückstandes mit Petroläther beim Abkühlen ein rotes Öl, das, im Vakuum destilliert, gelb und dickflüssig war. Siedepunkt etwa 185° unter 12 mm Druck. Ausbeute 32,7 Proc. der Theorie.

0,1766 g Subst.: 7,8 ccm N (18°, 725 mm). — 0,1364 g Subst.: 0,1159 g AgJ.

$C_9H_{12}ONJ$ Ber. N 5,06 J 45,81 Gef. N 4,94 J 45,93.

Chlorhydrat. Schmelzp. 125° u. Zers.

$C_9H_{12}ONJ.HCl$ Ber. Cl 11,31 Gef. Cl 11,59.

18. N-Octyl-5-jod-2-pyridon.

30 g 2-Oxy-5-jodpyridin, 9 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Alkohol mit 33 g Octyljodid umgesetzt und wie bei 17 aufgearbeitet, gaben ein zähes gelbrotes Öl. Siedep. 221—222° unter 12 mm Druck. Ausbeute 49,1 Proc. der Theorie.

3,529 mg Subst.: 6,004 mg CO_2, 1,844 mg H_2O. — 6,245 mg Subst.: 0,229 ccm N (21°, 7,49 mm).

$C_{13}H_{20}ONJ$ Ber. C 46,83 H 6,05 N 4,20
Gef. „ 46,40 „ 5,85 „ 4,20.

Chlorhydrat. Schmelzp. 85° u. Zers.

$C_{13}H_{20}ONJ.HCl$ Ber. Cl 9,59 Gef. Cl 10,24.

19. N-Benzyl-5-jod-2-pyridon.

22,1 g 2-Oxy-5-jod-pyridin wurden mit 7 g Kaliumhydroxyd und 13,5 g Benzylchlorid in 90 ccm Alkohol umgesetzt. Nach der Destillation mit Wasserdampf, wobei die tautomere Verbindung nicht beobachtet wurde, krystallisierten aus dem Rückstand schwach gelbe Nadeln, die nach dem Umlösen aus Ligroin bei 100—101° schmolzen. Ausbeute 42,5 Proc. der Theorie.

0,1292 g Subst.: 4,9 ccm N (17°, 751 mm). — 0,2021 g Subst.: 0,1525 g AgJ.

$C_{12}H_{10}ONJ$ Ber. N 4,51 J 40,81 Gef. N. 4,41 J 40,79.

Digitized by Google

Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. X.[1] Über das Xylindein, den Farbstoff des grünfaulen Holzes (II);

von *Fritz Kögl* und *Hanni Erxleben*.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingelaufen am 31. Oktober 1930.)

In der ersten Mitteilung[2]) über Xylindein haben wir die Reindarstellung des malachitgrünen Farbstoffs beschrieben, der von *Peziza aeruginosa* in abgestorbenem Buchenholz hervorgebracht wird. Aus den Analysen des Farbstoffs und einiger Derivate, sowie aus deren Molekulargewicht wurde auf die Formel $C_{34}H_{26}O_{11}$ für das Xylindein geschlossen. Das gelbe *Tetraacetat* und der ebenso gefärbte *Diacetyl-xylindein-dimethyläther* zeigen das Vorhandensein von vier Hydroxylgruppen an. Mit Diazomethan werden nur zwei dieser Hydroxyle methyliert; aus der Änderung der Farbe (Dimethyläther violett, Diacetyl-xylindein-dimethyläther gelb) folgt, daß mindestens auch die dritte Hydroxylgruppe phenolischen Charakter besitzt. Bei Annahme eines Chinons blieben also noch fünf Sauerstoffatome in unbekannter Funktion. Auch über das zugrunde liegende Kohlenstoffgerüst hatten wir noch keine Aussage machen können.

Unsere Versuche[3]), über die Konstitution des eigenartigen Naturfarbstoffs Klarheit zu bekommen, haben lange Zeit zu keinem wirklichen Erfolg geführt. Beim oxydativen Abbau ist der Farbstoff in der Regel weitgehend verbrannt worden, ohne daß es gelungen wäre, erfreuliche Produkte zu fassen. Auch die Alkalischmelze und die energische Reduktion brachten keinen Fortschritt. Dagegen erhielt Frl. G. de Voß bei der Einwirkung von Perhydrol und

[1]) 9. Mitteilung, A. **482**, 105 (1930).

[2]) A. **445**, 170 (1925).

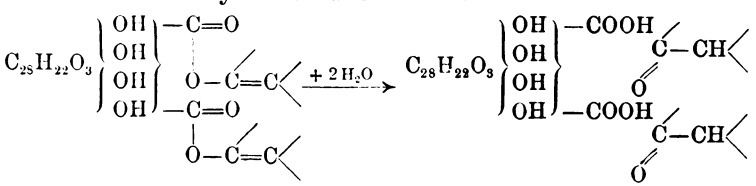
[3]) G. v. Taeuffenbach: Diss. Techn. Hochschule München 1924; J. Kraus: Diss. Techn. Hochschule München 1926; G. de Voß: Diss. Universität Göttingen 1928.

Digitized by Google

Salzsäure in guter Ausbeute eine schöne krystallisierte Säure, für welche die Formel $C_{32}H_{26}O_{12}Cl_4$ wahrscheinlich gemacht wurde. Die weiteren Umsetzungen dieser Verbindung verliefen jedoch wenig übersichtlich, so daß wir von einer Beschreibung dieser Versuche absehen wollen.

1. Nachweis zweier „Enol-lacton"-gruppen.

Xylindein wird bei der Einwirkung von Natronlauge in ein laugenunlösliches Natriumsalz verwandelt, das nach Entfernung des Alkalis mit tiefgrüner Farbe in Wasser gelöst wird. Die Rücktitration der überschüssigen Lauge ergibt einen Verbrauch von vier Äquivalenten. Es war nun zu prüfen, ob die vier sauren Gruppen des Moleküls mit den vier acetylierbaren Hydroxylen identisch sind, oder ob sich an der Salzbildung außerdem etwa vorhandene Lactongruppen beteiligen. Wir haben deshalb die wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat versetzt, wobei sofort ein Niederschlag ausfällt, der jedoch nicht vier, sondern nur zwei Silberatome enthält. Das trockene Silbersalz läßt sich in Chloroform-Suspension schon in der Kälte mit Methyljodid umsetzen. Dabei entsteht der schön krystallisierte blaugrüne *Xylindeinsäure-dimethylester* ($C_{36}H_{34}O_{13}$), der in allen Eigenschaften von dem früher beschriebenen violetten Dimethyläther verschieden ist. Bei der Bildung des Tetranatriumsalzes sind demnach neben zwei phenolischen Hydroxylen zwei Carboxylgruppen beteiligt, die durch Aufspaltung zweier Lactonringe entstehen. Da hierbei auch zwei neue Hydroxylgruppen auftreten müssen, sollte die Acetylierung des Esters zu einem Hexa-acetyl-körper führen. In Wirklichkeit entsteht jedoch nur der *Tetraacetyl-xylindeinsäure-dimethylester* der Formel $C_{44}H_{42}O_{17}$. Dieser Befund ist durch die Umlagerung eines bei der Lactonspaltung entstehenden zweifachen Enolsystems zu erklären:



Digitized by Google

Für diese Auffassung haben wir drei Stützen beibringen können:

1. Xylindeinsäure-dimethylester gibt ein krystallisiertes Disemicarbazon $C_{38}H_{42}O_{13}N_6$, während beim Xylindein selbst alle Versuche zum Nachweis von Ketogruppen gescheitert sind.

2. Bei der reduzierenden Acetylierung des Esters entsteht ein *Hexa-acetat* $C_{48}H_{52}O_{19}$, das *kein* Semicarbazon mehr liefert. Es sind also die beiden Carbonyle in $>C\overset{H}{\diagup}O.COCH_3$-Gruppen verwandelt worden.

3. Xylindein nimmt bei der katalytischen Hydrierung nach Adams-Shriner[1]) außer den beiden Wasserstoffatomen, die zur Leukostufe führen, noch zwei Mol Wasserstoff auf. Das gelbe Reduktionsprodukt färbt sich an der Luft rasch wieder grün. Wird nun der so erhaltene Körper mit Natronlauge behandelt und dann das Natriumsalz mit Silbernitrat umgesetzt, so entsteht im Gegensatz zur oben beschriebenen Reaktionsfolge ein *Tetra*-silbersalz, das bei der Behandlung mit Methyljodid einen krystallisierten violetten Dimethyläther-dimethylester[2]) $C_{38}H_{42}O_{13}$ liefert. In diesem Körper werden bei der gewöhnlichen und der reduzierenden Acetylierung erwartungsgemäß vier weitere Hydroxyle substituiert. Von diesen sind *zwei* identisch mit den Hydroxylgruppen, die im Xylindein acetylierbar, aber mit Diazomethan nicht methylierbar sind. Die beiden weiteren sind sekundäre Alkoholgruppen, die durch Hydrierung des zweifachen Enolsystems und nachfolgende Aufspaltung entstanden sind.

Die hier beschriebenen Verhältnisse erinnern besonders an die *Dihydro-corniculársäure*, die von Spiegel[3]) bei der Umwandlung der *Vulpinsäure* erhalten worden ist.

II. Die Chinonnatur des Xylindeins.

Während bei den anderen untersuchten Pilzfarbstoffen die Chinonnatur leicht nachzuweisen war, gab uns das

[1]) Am. Soc. **45**, 2171 (1923).

[2]) Warum die beiden Phenolhydroxyle in diesem Falle methyliert werden, bei der Darstellung des gewöhnlichen Esters dagegen nicht reagieren, können wir vorläufig nicht erklären.

[3]) A. **219**, 3 (1883), und zwar S. 37ff. Vgl. auch J. Thiele und F. Strauß, A. **319**, 211 (1900) und A. 306, 147 (1899).

Digitized by Google

Xylindein auch in dieser Hinsicht einige Rätsel auf. Zunächst zeigt eine quantitative Reduktion mit Natriumhydrosulfit[1]), daß die Bildung der gelben Küpe unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen erfolgt. In allen früheren Fällen haben wir nun bei der reduzierenden Acetylierung glatt das entsprechende „Hydrochinon-diacetat" bekommen; Xylindein liefert dagegen eine acetylierte Leukoverbindung von gelber Farbe, die ebenso wie das gewöhnliche Acetylprodukt nur *vier* Acetyle enthält.

Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff, welche bekanntlich[2]) auch sonst unzugängliche Hydroxyle anzeigt, geben *Tetra-acetyl-leuko-xylindein* und auch *Hexa-acetyl-tetrahydro-leuko-xylindeinsäure-dimethylester* jeweils zwei Mol Methan, während die entsprechenden *nicht* reduzierten Verbindungen keinen aktiven Wasserstoff enthalten.

In diesem Zusammenhang mag das Verhalten des Xylindeins bei der quantitativen Oxydation mit Permanganat erwähnt werden. Wir haben das Natriumsalz unseres Farbstoffes nach der von R. Kuhn[3]) und Mitarbeitern für die Polyene angegebenen Vorschrift oxydiert und hierbei einen Verbrauch von 36 Sauerstoffatomen festgestellt. Neben Kohlensäure entstanden etwa drei Äquivalente wasserdampfflüchtiger Säuren; andere Produkte waren nicht zu beobachten.

Das Verhalten bei der reduzierenden Acetylierung und bei der Oxydation schien eine Polyenstruktur des Xylindeins immerhin nicht auszuschließen. Dann müßten jedoch die Doppelbindungen des Farbstoffs unschwer katalytisch hydriert werden können, während in Wirklichkeit sogar bei der Hydrierung nach Adams-Shriner bei 120° und 140 Atm. nur drei Mol Wasserstoff aufgenommen werden, die zur Bildung der Leukostufe und zur Absättigung der Enolgruppierungen dienen. *Die Empfindlichkeit gegen Permanganat und die*

---

[1]) Jellinek: Das Hydrosulfit Teil II, S. 80. Stuttgart, Verlag Enke (1912); vgl. B. 12, 1768 (1879); B. 13, 2277 (1880). Diese Versuche wurden von Herrn cand. chem. E. Flake durchgeführt.

[2]) Vgl. Herzig und Erthal, M. 32, 505 (1911); Herzig, M. 35, 74, (1914).

[3]) R. Kuhn, A. Winterstein u. L. Karlovitz, Helv. XII, 64 (1929).

Digitized by Google

Resistenz bei der Hydrierung finden eine einleuchtende Erklärung, wenn man annimmt, daß im Xylindein ein kompliziertes Chinon vorliegt, dessen Doppelbindungen sich „polyenartig" durch einige Kerne ziehen. Die Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen bei der Verküpung hat dann die Umwandlung in ein stabiles benzoides System zur Folge.

Die Konstitutionsformel des Xylindeins wird neben diesen Verhältnissen auch die sterische Behinderung[1]) der beiden „Hydrochinon-hydroxyle" zum Ausdruck bringen müssen.

III. Ringsystem und Seitenkette.

Da wir in diesem Stadium der Arbeit noch kein einziges definiertes Abbauprodukt des Farbstoffs gefaßt hatten, versuchten wir die bereits in der ersten Mitteilung erwähnte flüchtige Fettsäure zu isolieren, welche bei der Alkalischmelze aufgetreten war. Wir haben das Xylindein zu diesem Zweck mit alkoholischer Kalilauge[2]) vom Siedep. 175° behandelt; auch unter diesen Bedingungen findet eine weitgehende Spaltung statt. Beim Ansäuern fällt ein brauner Niederschlag aus und gleichzeitig tritt der penetrante Fettsäuregeruch auf. Die flüchtigen Säuren werden mit Äther ausgeschüttelt, mit Wasserdampf destilliert und neutralisiert. Die nach dem Eindampfen erhaltenen Natriumsalze wurden nach der schönen Methode von W. L. Judefind und E. Emmet Reid[3]) mit ω-Brom-p-jodacetophenon umgesetzt. Aus 600 mg Xylindein, die in fünf Ansätzen verarbeitet wurden, konnten wir 5 mg des *p-Jodphenacetylesters* der *n-Buttersäure* und 7 mg des Esters der *Essigsäure* isolieren, die jeweils durch Analyse und Mischschmelzpunkt mit synthetischem Material identifiziert wurden. Durch einen besonderen Versuch haben wir uns überzeugt, daß n-Butter-

[1]) Vgl. hierzu Herzig, B. 27, 2119 (1894); V. Meyer, B. 27, 1580 (1894); 28, 182 (1895); 29, 831 (1896); Meldola u. Hay, Soc. 95, 1383 (1909); Wislicenus, A. 308, 232 (1899); K. v. Auwers u. Bondy, B. 37, 3905 (1904).

[2]) Nach Mansfeld, Diss. Zürich S. 45 (1907) bereitet.

[3]) Am. Soc. 42, 1043 (1920) und I. B. Rather und E. E. Reid, Am. Soc. 43, 629 (1921).

Digitized by Google

säure bei unseren Reaktionsbedingungen keine Essigsäure liefern kann.

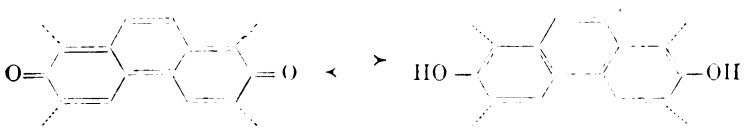
Die oben erwähnte braune Fällung, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, haben wir acetyliert und dabei gelbe Nadeln erhalten. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers führten zur Formel $C_{17}H_{12}O_{12}$ bzw. $C_{17}H_{14}O_{12}$. Bei der Verseifung wurden zwei Acetyle abgespalten und im Einklang hiermit gab die zugrundeliegende *gelb* gefärbte Säure Analysenwerte, die auf die Formel $C_{13}H_8O_{10}$ bzw. $C_{13}H_{10}O_{10}$ stimmen. Das Diacetat nimmt mit Diazomethan drei Methylgruppen auf, es scheint sich also um eine Tricarbonsäure zu handeln. Wir erhoffen von der weiteren Untersuchung dieser interessanten Verbindung einen Fortschritt für die Konstitutionsermittlung des Xylindeins, werden hierfür allerdings sehr viel Material opfern müssen.

Erfreulicherweise haben wir den lange gesuchten Einblick in den Bau des Xylindein-Moleküls auf einem anderen Wege gewonnen. Die Mikro-Zinkstaubdestillation, welche uns in früheren Fällen wiederholt hervorragende Dienste leistete, hatte hier anfänglich zu keinem Erfolg geführt. Tetraacetylxylindein gab bei der Destillation ein orangegelbes Öl, das jedoch nicht krystallisierte. Nunmehr erhielten wir aus Hexaacetyl-tetrahydro-leuko-xylindeinsäure-dimethylester, der in Portionen von 6—8 mg destilliert wurde, farblose Krystalle, die durch Analyse und Mischschmelzpunkt mit *Phenanthren* identifiziert wurden. Wenn man berücksichtigt, wie viele Substituenten bei dieser Reaktion eliminiert werden müssen, ist die Ausbeute von 6,8 mg Phenanthren aus 78 mg Ester (59 Proc. der Theorie) überraschend gut. Man wird natürlich an die Möglichkeit denken, daß auch die zweite Hälfte des Farbstoffmoleküls bei der Zinkstaubdestillation Phenanthren liefert; im Disinomenin und im Pseudomorphin[1]) sind bereits natürlich vorkommende Diphenanthrylderivate bekannt geworden. Bei Annahme eines partiell hydrierten Diphenanthrylsystems ist es mög-

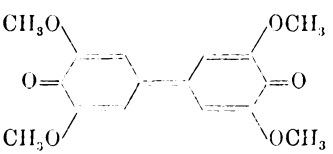
[1]) Goto und Kitasato, A. 481, 81 (1930).

Digitized by Google

lich, eine hypothetische Formel für das Xylindein aufzustellen, die wenigstens annähernd der Eigenart des Farbstoffs Rechnung trägt. Wir möchten aber von der Wiedergabe dieser Formelskizze absehen, da wir vorläufig erst *einen* Phenanthrenkern mit Sicherheit nachgewiesen haben. Das Verhalten des Xylindeins bei der Oxydation und Reduktion, wie es im zweiten Abschnitt dieser Arbeit beschrieben ist, führt zu der Vorstellung, daß dieser Phenanthrenkern im Farbstoff selbst olefinische Doppelbindungen enthält, während bei der Verküpung das aromatische System ausgebildet wird:



Ein einfaches 9,10-Phenanthrenchinon-Derivat kann sicher *nicht* vorliegen; in diesem Falle hätten wir beim oxydativen Abbau — wie kürzlich bei der Thelephorsäure — unschwer aromatische Spaltstücke erhalten müssen. Ein Blick auf die Formel des *Coerulignons*



zeigt eine überraschende Ähnlichkeit mit dem oben angegebenen Schema. Es ist bemerkenswert, daß die vor 56 Jahren von Liebermann vermutete Verwandtschaft zwischen *Xylindein* und *Coerulignon* nunmehr tatsächlich eine Stütze findet. Der Bau des Xylindeins ist jedoch sehr viel komplizierter; das zeigt sich auch darin, daß die bei der Reduktion des Coerulignons entstehenden Hydroxylgruppen acetylierbar[1]) sind. Die sterische Behinderung, welche bei der acetylierenden Reduktion des Xylindeins beobachtet wird, muß also wohl durch eine o-Substitution anderer Art verursacht werden. Überdies zeigt der Verbrauch von 36 Sauerstoffatomen bei der Permanganat-Oxydation, daß

[1]) **A. 169, 236 (1873).**

Digitized by Google

im Xylindein sehr wahrscheinlich noch ein vierter Ring in das chinoide System einbezogen ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.[1])

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Perhydrol und Salzsäure auf Xylindein (G. de Voß).

0,5 g reines Xylindein wird in der Wärme in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 25 ccm Eisessig von gleicher Temperatur versetzt. Nach dem Erkalten werden zu der Lösung 2,5 ccm Perhydrol und 2,5 ccm 2 n-Salzsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird in einer Flasche 5—6 Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit haben sich aus

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: In unserer Arbeit über den roten Farbstoff des Fliegenpilzes [A. 479, 11 (1930)] haben wir von der Absicht gesprochen, die Spaltbarkeit ähnlich gebauter synthetischer Terphenylderivate zu prüfen.

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung über die Stereochemie von Diphenylbenzolen [Am. Soc. 52, 4098 (1930)] nehmen E. Browning und Roger Adams Bezug auf eine Arbeit über die Spaltung des 2,2′-Dihydroxy-3,3′-dicarboxy-1,1′-dinaphthyls [Rec. trav. chim. 48, 1035 (1929)], in welcher auch die stereochemischen Verhältnisse der Terphenylreihe kurz diskutiert und diesbezügliche Versuche angekündigt worden sind. Da das Centralblatt-Referat (C. 1929, II, 3010) hiervon nichts erwähnt, ist uns der Arbeitsplan der amerikanischen Autoren nicht bekannt gewesen.

Da diese Autoren nunmehr einen Prioritätsanspruch erheben und sich das Terphenylgebiet für ihre stereochemischen Arbeiten auf längere Zeit zu reservieren wünschen, müssen wir darauf hinweisen, daß wir im *Muscarufin* den ersten *Naturstoff* aufgefunden haben, bei welchem die an o-substituierten-Diphensäuren von G. H. Christie und J. Kenner entdeckte Spiegelbildisomerie möglich scheint. Daraus hat sich die prinzipiell neue Fragestellung ergeben, ob die Zelle auch *solche* Verbindungen in optisch aktiver Form synthetisiert.

Wir sehen uns nicht veranlaßt, die in dieser Richtung aufgenommene Untersuchung abzubrechen, zumal wir das Terphenylgebiet in Zusammenhang mit der Konstitutionserforschung von Pilzfarbstoffen schon seit längerer Zeit synthetisch bearbeiteten [vgl. A. 465, 243 (1928)]. Da wir überdies eine ganz andere Fragestellung verfolgen, ist es uns nicht ersichtlich, inwiefern hierdurch die Arbeiten der amerikanischen Autoren beeinträchtigt werden.

Digitized by Google

der nunmehr roten Lösung Krystallblättchen von gelber Farbe ausgeschieden: Ausbeute 65—70 Proc. Aus den Mutterlaugen fällt auf Zusatz von Wasser und Äther noch ein amorphes Produkt von etwas hellerer Farbe aus (etwa 10 Proc.).

Der entstandene Körper ist chlorhaltig; er löst sich in $^n/_{10}$-Natronlauge, Ammoniak und Soda leicht mit rubinroter Farbe, die jedoch sehr schnell in ein schmutziges Braun übergeht. Beim Ansäuern läßt sich die Säure nicht zurückgewinnen, es entsteht nur eine braune, amorphe Fällung. Die Säure ist löslich in Pyridin, Eisessig, Aceton und Chloroform, wenig löslich in Essigester, Alkohol, Brombenzol und Äther, unlöslich in Ligroin, Benzol und Petroläther.

Zur Analyse wurde aus Aceton—Eisessig oder Pyridin—Wasser umkrystallisiert, aus denen sich die Substanz in schönen, schiefwinkligen Krystallen erhalten ließ. Bei 225° bis 230° zersetzen sie sich ohne zu schmelzen.

4,900, 5,059, 5,140 mg Subst. (bei 113° über P_2O_5 i.V. getrockn.): 9,280, 9,510, 9,640 mg CO_2; 1,46, 1,62, 1,62 mg H_2O.

3,524, 3,520, 3,272 mg Subst.: 0,601, 0,655, 0,612 mg Cl.

$C_{32}H_{26}O_{12}Cl_4$ (774)

Ber.	C 51,58	H 3,52	Cl 19,05
Gef.	„ 51,67, 51,38, 51,27	„ 3,33, 3,59, 3,54	„ 17,05, 18,61, 18,70.

Das Molekulargewicht wurde bei einem Methylderivat dieser Verbindung bestimmt. Hierbei ergab die ebullioskopische Methode nach Beckmann die erwarteten Werte, während andere Methoden zu niedrigeren Molekulargewichten geführt hatten.

Tetranatriumsalz der Xylindeinsäure.[1])

0,5774 g Xylindein werden mit 7 ccm 2 n-Natronlauge 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird filtriert und mit 50-proc. Alkohol bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Das gesammelte alkalische Filtrat wird mit 2 n-Schwefelsäure zurücktitriert.

Berechneter NaOH-Verbrauch für ein Tetranatriumsalz: 4,10 ccm 2 n-NaOH, Gef. 4,24 ccm.

[1]) Dieser Versuch bestätigt das Ergebnis einer früheren von J. Kraus durchgeführten Titration.

Digitized by Google

Das gebildete Natriumsalz wird in 250 ccm Wasser gelöst. Die Farbe der Lösung ist tief malachitgrün.

Di-silbersalz der Xylindeinsäure.

25 ccm der oben dargestellten Lösung, die 0,0694 g Alkalisalz enthalten, werden mit 6,9 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung versetzt. Nach einer Stunde wird filtriert, zuerst mit wenig Wasser und dann häufig mit 50-proc. Alkohol ausgewaschen. In der farblosen Lösung wird das unverbrauchte Silbernitrat mit $^n/_{10}$-Natriumchloridlösung titriert.

Berechneter $AgNO_3$-Verbrauch für ein Disilbersalz: 1,9 ccm, Gef. 1,86; 1,99 ccm.

Das Ergebnis bleibt dasselbe, auch wenn mit größerem Überschuß an Silbernitrat oder in der Hitze gefällt wird. Für die präparative Darstellung des Salzes ist es am günstigsten, bei etwa 60° zu fällen, da der so erhaltene Niederschlag am besten filtrierbar ist.

Xylindeinsäure-dimethylester.

0,3 g Silbersalz werden bei Zimmertemperatur mit 5 ccm trockenem Chloroform und 5 g Jodmethyl übergossen. Die anfänglich farblose Flüssigkeit wird durch die Bildung des Esters bald intensiv blau, während die Menge des Bodenkörpers abnimmt. Nach fünf Stunden wird filtriert und der Rückstand mit Chloroform extrahiert. Aus dem Filtrat und den Chloroformlösungen scheiden sich beim Einengen zu Drusen vereinigte mikroskopisch kleine Nadeln von tiefblau-violetter Farbe aus. Aus Chloroform umkrystallisiert; Ausbeute 55—60 Proc. der Theorie. Leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol.

4,305 mg Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 10,063 mg CO_2, 2,00 mg H_2O.

$C_{36}H_{34}O_{13}$ (674,3) Ber. C 64,07 H 5,08 Gef. C 63,75 H 5,20.

Mikromethoxylbestimmung.

4,582; 4,422 mg Subst.: 3,302; 3,003 mg AgJ.

Für 2 OCH_3 Ber. 9,21 Gef. 9,5, 8,97.
(Für 3 OCH_3 Ber. 13,4).

Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff.[1])

38,9 mg Subst.: 6,0 ccm Methan (22°, 752 mm).

Für 4 OH Ber. 10,09 Gef. 10,75.

[1]) B. 40, 2023 (1907).

Digitized by Google

Tetraacetyl-xylindeinsäure-dimethylester.

120 mg Ester werden mit etwa 100 mg Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde zum Sieden erhitzt. Dann ist die Reaktionslösung braun geworden. Sie wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, das in gelbbraunen Flocken ausfallende Acetylprodukt abfiltriert und aus Eisessig krystallisiert. Gelbe Nädelchen. Ausbeute 40 mg. Leicht löslich in Chloroform, Essigsäureanhydrid, schwerer in Eisessig.

4,036 mg Subst. (bei 115° im Vakuum getrocknet): 9,325 mg CO_2; 1,850 mg H_2O.

$C_{44}H_{42}O_{17}$ (842,3) Ber. C 62,68 H 5,02 Gef. C 63,01 H 5,13.

Mikroacetylbestimmung.[1])

11,3; 12,0 mg Subst.: 5,23; 5,49 ccm $^n/_{100}$-NaOH.

Für 4 CH_3CO Ber. 20,42 Gef. 19,90, 19,67.

Mikromethoxylbestimmung.

3,825 mg Subst.: 2,087 mg AgJ.

Für 2 OCH_3 Ber. 7,36 Gef. 7,21.

Xylindeinsäure-dimethylester-disemicarbazon.

90 mg Ester werden in Äthylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 100 mg Semicarbazidchlorhydrat und 60 mg Kaliumacetat in wäßrigem Alkohol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann drei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei färbt sich die anfangs blaue Lösung allmählich braun. Nach dem Erkalten ist ein braunes, krystallines Produkt ausgefallen. Es wird abfiltriert und das Filtrat in der Hitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser angespritzt; beim Abkühlen krystallisiert dann noch ein Teil des Stoffes aus. Aus Äthylalkohol braune Prismen. Ausbeute 32 mg.

4,327 mg Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 9,216 mg CO_2, 1,953 mg H_2O.

3,725 mg Subst.: 0,337 ccm N_2 (20°, 750 mm).

$C_{38}H_{42}O_{13}N_6$ (790,3)	Ber.	C 57,70	H 5,32	N 10,63
	Gef.	„ 58,09	„ 5,05	„ 10,40.

[1]) F. Kögl u. J. J. Postowsky, A. 440, 32 (1924).

Digitized by Google

Hexaacetyl-tetrahydro-leuko-xylindeinsäure-dimethylester.

100 mg Ester werden mit 200 mg Zinkstaub, wasserfreiem Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit ist die Lösung gelb geworden, nach etwa zehn Minuten beginnt die Ausscheidung eines hellgelben, krystallinen Stoffes. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird filtriert, der Rückstand mit etwas Eisessig und dann häufig mit Wasser gewaschen und kurz mit Eisessig ausgekocht. Daraus krystallisiert das Acetat in hellgelben Nädelchen. Eine kleine Menge gewinnt man noch durch Anspritzen des ersten Filtrates mit Wasser und Krystallisation der amorphen Fällung aus Eisessig. Ausbeute 90—95 Proc. der Theorie.

4,411 mg Subst. (bei 115° im Vakuum getrocknet): 10,050 mg CO_2, 2,09 mg H_2O.

$C_{48}H_{52}O_{19}$ (932,4) Ber. C 61,81 H 5,62 Gef. C 62,14 H 5,30.

Mikroacetylbestimmung.

10,4, 5 mg Subst.: 6,76, 3,31 ccm $^n/_{100}$-NaOH.

Für 6 CH_3CO Ber. 27,61 Gef. 27,95, 28,46.

Mikromethoxylbestimmung.

4,151 mg Subst: 2,074 mg AgJ.

Für 2 OCH_3 Ber. 6,65 Gef. 6,75.

Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff.

71,6, 42,5 mg Subst.: 4,05, 2,65 ccm Methan (23°, 752 mm).

Für 2 OH Ber. 3,66 Gef. 3,93, 3,44.

Hydrierung des Xylindeins.

0,3 g Xylindein werden in 50 ccm Eisessig suspendiert und mit 0,1 g Katalysator nach Adams-Shriner bei 100° unter 140—150 Atmosphären Wasserstoffdruck zehn Stunden lang hydriert. Das gelbe Reaktionsprodukt färbt sich beim Filtrieren sofort grün und wird in diesem Zustand für den folgenden Versuch verwendet.

Tetrahydro-xylindeinsäure-dimethylester-dimethyläther.

Das rohe Hydrierungsprodukt wird mit 3 ccm 2 n-Natronlauge versetzt und nach fünf Stunden filtriert. Das Natriumsalz wird häufig mit verdünntem Alkohol gewaschen und

Digitized by Google

schließlich mit Wasser vom Katalysator getrennt. Aus der wäßrigen Lösung wird mit Silbernitrat das grüne Tetrasilbersalz gefällt, filtriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen und gut getrocknet. Es wird mit 8 g Jodmethyl in 8 ccm Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verestert. Bei Beendigung der Reaktion ist die Lösung rotviolett gefärbt. Es wird vom Ungelösten abfiltriert und der Rückstand mit Chloroform extrahiert. Aus den Chloroformlösungen scheiden sich beim Eindunsten violette Krystalldrusen aus.

Bestimmung des Silbersalzes:
30,5, 61,4 mg Salz verascht, Rückstand 12,8, 25,2 mg.
Für 4 Ag Ber. Ag 40,10 Gef. Ag 41,9, 41,10.
(Für 5 Ag Ber. „ 45,5.)

4,425 mg Subst. (bei 100° im Hochvakuum getrocknet): 10,436 mg CO_2, 2,29 mg H_2O.
$C_{38}H_{42}O_{13}$ (706,3) Ber. C 64,53 H 5,95 Gef. C 64,32 H 5,80.

Mikromethoxylbestimmung.
3,926 mg Subst.: 5,117 mg AgJ.
Für 4 OCH_3 Ber. 17,55 Gef. 17,22.

Tetraacetyl-tetrahydro-xylindeinsäure-dimethylester-dimethyläther.

50 mg des Tetrahydroesters werden mit Natriumacetat und 3 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Aus der hellgelben Lösung krystallisiert beim Erkalten ein Teil des Acetats aus, die größere Menge wird aus der Mutterlauge durch Anspritzen mit Wasser gefällt und aus Eisessig krystallin erhalten. Gelbe Nädelchen.

4,124 mg Subst. (bei 100° im Hochvakuum getrocknet): 9,733 mg CO_2, 2,002 mg H_2O.
$C_{46}H_{50}O_{17}$ (874,4) Ber. C 63,13 H 5,76 Gef. C 62,90 H 5,31.

Mikromethoxylbestimmung.
4,006 mg Subst.: 4,181 mg AgJ.
Für 4 OCH_3 Ber. 14,18 Gef. 13,79.

Mikroacetylbestimmung.
12,2, 13,4 mg Subst.: 5,29, 6,06 ccm $^n/_{100}$-NaOH.
Für 4 CH_3CO Ber. 19,67 Gef. 19,09, 19,44.

Reduzierende Acetylierung des Tetrahydro-esters.

50 mg Ester werden mit Natriumacetat, 3 ccm Essigsäureanhydrid und etwa 100 mg Zinkstaub eine Stunde

Digitized by Google

gekocht. Es wird wie gewöhnlich aufgearbeitet. Gelbe Nädelchen aus Eisessig, Ausbeute 40 mg.

Mikroacetylbestimmung.

14,6 mg Subst.: 6,61 ccm $^n/_{100}$-NaOH.

$C_{46}H_{52}O_{17}$ (876,4) Ber. $4\,CH_3CO$ 19,62 Gef. 19,48.

Titration des Xylindeinnatriums mit Natriumhydrosulfitlösung.[1])

Der Wirkungswert der etwa $^n/_{100}$-$Na_2S_2O_4$-Lösung, die der Luftempfindlichkeit wegen unter Leuchtgas aufbewahrt wurde, mußte jedesmal mit Hilfe einer bekannten Lösung von Indigosulfosäure ermittelt werden. Um die Ergebnisse sicherzustellen, wurde je eine Xylindeinbestimmung zwischen zwei Testversuchen ausgeführt. Der Endpunkt war erreicht, wenn die smaragdgrüne Farbe der Farbstofflösung nach Gelb umschlug. Die jeweils zu titrierende Lösung mußte vorher ausgekocht werden und im Leuchtgasstrom erkalten, damit der gelöste Sauerstoff völlig entfernt war. Auch die Titrationen wurden in Leuchtgasatmosphäre vorgenommen.

100 ccm der Xylindeinnatriumlösung enthielten 0,0610 g Xylindein.

75, 25, 25 ccm Xylindeinnatrium verbrauchten 15,2; 5,19; 5,28 ccm $^n/_{100}$ $Na_2S_2O_4$-Lösung.

Verbrauch an H-Atomen pro Mol Xylindein (610,2) 2,02; 2,08; 2,12.

Hydroxylbestimmung des Tetraacetylxylindeins nach Zerewitinoff.

Tetraacetyl-xylindein wurde nach den Angaben von G. v. Taeuffenbach dargestellt und bei 100° im Vakuum getrocknet. Es entwickelt bei der Bestimmung nur Spuren von Methan.

Hydroxylbestimmung des Tetraacetyl-leuko-xylindeins.

Tetraacetyl-leuko-xylindein wird durch reduzierende Acetylierung des Farbstoffs mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid dargestellt. Das gelbe Produkt wird bei 100° im Vakuum getrocknet.

4,860 mg Subst.: 11,482 mg CO_2, 2,102 mg H_2O

$C_{42}H_{38}O_{15}$ (780,3) Ber. C 64,59 H 4,65 Gef. C 64,43 H 4,84.

48,6; 41,2 mg Subst.: 3,3, 2,4 ccm Methan (21°, 745 mm).

Für 2 OH: Ber. 4,36 Gef. 4,71, 4,04.

---

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

Quantitative Oxydation des xylindeinsauren Natriums mit Permanganat [nach Kuhn[1]].

a) *Bestimmung der Oxydationszahl.* 0,1059 g xylindeinsaures Natrium werden in 20 ccm $^n/_{10}$ NaOH und 100 ccm Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit 50 ccm 0,4 n-alkalischer Kaliumpermanganatlösung (dargestellt durch Auflösen von 12,7 g $KMnO_4$ und 34 g Na_2CO_3 im Liter) versetzt. Das Reaktionsgemisch steht $^1/_2$ Stunde bei Raumtemperatur und wird eine weitere halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 40 ccm 30-proc. Schwefelsäure angesäuert, mit 50 ccm 0,4 n Oxalsäure entfärbt und der Überschuß an Oxalsäure mit 0,4 n-Kaliumpermangatlösung, die 4-proc. Phosphorsäure enthält, zurücktitriert.

In einem Kontrollversuch ohne Xylindein wird jedesmal der Permanganattiter ermittelt.

0,1059; 0,0672 g Xylindeinnatrium verbrauchen 13,1; 8,2 ccm 0,4 n-$KMnO_4$.

Auf ein Mol xylindeinsaures Natrium (734,1) wurden 36,3 bzw. 35,7 O-Atome verbraucht.

b) *Bestimmung der wasserdampfflüchtigen Säuren.* 0,2360 g xylindeinsaures Natrium werden in 40 ccm Wasser gelöst und mit 150 ccm 0,4 n-alkalischer Kaliumpermanganatlösung unter Eiskühlung versetzt. Die Lösung steht eine Stunde bei 0°, vier Stunden bei Zimmertemperatur und wird zuletzt noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen wird mit 25 ccm Phosphorsäure (d = 1,7) angesäuert und mit wenig Perhydrol entfärbt. Zur Entfernung des CO_2 erhitzt man mindestens eine Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Die flüchtigen Säuren werden nach dem Verfahren der Farbenfabriken[2]) abdestilliert; im ganzen beträgt das Destillat nach fünfmaliger Zugabe von je 50 ccm Wasser etwa 400 ccm. Es wird mit $^n/_{10}$ NaOH und Phenolphtalein titriert. 0,236; 0,2041 g xylindeinsaures Natrium liefern Säuren entsprechend 8,73; 8,29 ccm n/10 NaOH.

Äquivalente Säuren aus 1 Mol Xylindein: 2,72; 2,98.

Hydrierung des Xylindeinsäure-dimethylesters

Als Katalysator wurde Platinoxyd-Platinschwarz nach Adams-Shriner, als Lösungsmittel Eisessig oder absol. Methylalkohol verwendet. Die Hydrierungen wurden teils in der gewöhnlichen Schüttelente bei Zimmertemperatur oder bei 60° vorgenommen, teils im Autoklaven bei 80—120° und 120—180 Atmosphären Wasserstoffdruck. Die Reaktions-

[1]) A. a. O.

[2]) W. Fresenius u. L. Grünhut, Z. anal. Chem. 47, 597 (1908).

Digitized by Google

dauer variierte zwischen 2 und 48 Stunden, in einigen Fällen wurde unterbrochen, um frischen Katalysator hinzuzugeben. Bei *allen* Versuchen wurde eine gelbe Leukostufe erhalten, die sich an der Luft in wenigen Minuten wieder dunkel färbte. Das Reoxydationsprodukt ist sehr wahrscheinlich mit dem Ausgangsstoff identisch.

Hexahydro-xylindeinsäure-dimethylester-tetramethyläther.

120 mg Xylindeinsäure-dimethylester werden in 25 ccm absol. Methylalkohol mit 50 mg Katalysator 2 Stunden hydriert und unter Luftausschluß mit ätherischer Diazomethanlösung (aus 3 ccm Nitrosomethylurethan) versetzt. Die anfangs orangegelbe Lösung färbt sich allmählich etwas dunkler. Nach 6stündiger Einwirkung des Diazomethans wird die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit viel Methanol ausgezogen. Die braune Lösung wird soweit eingeengt, daß beim Anspritzen mit Petroläther eine amorphe Fällung erfolgt. Aus wenig Methanol gelbbraune Prismen vom Schmelzp. 247°.

3,501; 2,356 mg Subst.: (bei 80° im Vakuum getrocknet): 8,398; 5,653 mg CO_2 1,880; 1,265 mg H_2O.

$C_{40}H_{44}O_{13}$ (732,3) Ber. C 65,6 H 6,06

Gef. „ 65,42; 65,44 „ 6,01; 6,01.

Mikromethoxylbestimmung.

4,228 mg Subst.: 8,006 mg AgJ.

Für 6 OCH_3 Ber. 25,40 Gef. 25,02.

Spaltung durch Alkali.

100—120 mg Xylindein werden mit 5—6 g äthylalkoholischer Kalilauge vom Siedepunkt 175° unter Rückfluß drei Stunden erhitzt. Die anfangs grünschwarze Masse hat sich dann dunkelrot gefärbt. Nach dem Erkalten werden etwa 20 ccm Wasser hinzugesetzt und vom unangegriffenen Xylindein-kaliumsalz abfiltriert. Aus dem dunklen, rotbraunen Filtrat scheidet sich beim Ansäuern ein brauner, flockiger Körper aus. Er wird abfiltriert (Filtrat A) und getrocknet; das Gewicht des Rohproduktes beträgt meist 25—35 mg. Es ist bis auf einen geringen, dunklen Rückstand, der ver-

Digitized by Google

worfen wird, in absol. Methylalkohol gut löslich. Nach Abdampfen des Methanols wurde das Produkt, da es nicht zur Krystallisation zu bringen war, mit 3 ccm Essigsäureanhydrid, wenig Zinkstaub und Natriumacetat $^1/_2$—1 Stunde zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert; beim Abkühlen krystallisieren mitunter hellgelbe Nadeln aus. Wenn dies nicht der Fall ist, wird mit Wasser ein amorphes Produkt ausgefällt, das dann aus Benzol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 199° krystallisiert. Ausbeute 16 bis 18 Proc. der Theorie. Da der Stoff in Essigsäure nicht ganz unlöslich ist, wird die Essigsäurelösung mit Chloroform ausgeschüttelt und dieses nach häufigem Waschen mit Wasser abgedampft, um den Rest der Säure zu erhalten.

4,645; 4,740 mg Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 8,500, 8,630 mg CO_2; 1,24, 1,28 mg H_2O.

$C_{17}H_{12}O_{12}$ (408,1)	Ber. C 49,98	H 2,97	
	Gef. „ 49,91, 49,65	„ 2,99, 3,02.	
Für $C_{17}H_{14}O_{12}$ (410,1)	Ber. „ 49,74	„ 3,43.	

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0,311, 0,299, 0,326 mg Subst. in 3,324, 3,072, 3,561 mg Campher. $\Delta = 10, 9{,}8, 9{,}4°$.

Ber. M 408,1 Gef. M 386, 397, 390.

Mikroacetylbestimmung.

14,3 mg Subst.: 7,28 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

Für $2\,CH_3CO$ Ber. 21,07 Gef. 21,70.

Methylierung der Säure vom Schmelzp. 199°.

30 mg der Säure werden in Chloroform gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung (aus 2 ccm Nitrosomethylurethan) versetzt. Nach sechsstündiger Einwirkung wird die orangegelbe Lösung von Flocken abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Der teils ölige, teils krystalline Rückstand läßt sich aus Methylalkohol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 165° erhalten. Ausbeute 18 mg.

4,436 mg Subst. (bei 80° im Hochvakuum getrocknet): 8,650 mg CO_2, 1,67 mg H_2O.

$C_{20}H_{18}O_{12}$ (450,2)	Ber. C 53,31	H 4,03	
	Gef. „ 53,18	„ 4,22.	
$C_{20}H_{20}O_{12}$ (452,2)	Ber. C 53,07	Gef. H 4,46.	

Digitized by Google

Mikromethoxylbestimmung.

4,874 mg Subst.: 7,842 mg AgJ.

Für $3OCH_3$ Ber. 20,56 Gef. 21,24.
„ $4OCH_3$ „ 26,61.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0,332, 0,307, 0,298 mg Subst. in 3,564, 3,676, 3,129 mg Campher: Δ = 8,2, 7,5, 8,6°.

Ber. M 450,2 Gef. M 454, 445, 443.

Verseifung der Säure vom Schmelzp. 199°.

20 mg der Säure werden zu einer Lösung von etwa 80 mg Natrium in 6 ccm absolutem Methylalkohol in der Kälte zugegeben. Das Gemisch färbt sich in kurzer Zeit dunkelbraun, wobei die Säure völlig in Lösung geht. Nach einer Stunde wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dabei fällt die Säure zum größten Teil in gelbbraunen Flocken aus. Sie wird abfiltriert und aus Äther in dunkelbraunen, kleinen Prismen vom Schmelzp. 216° erhalten. Ausbeute 12 mg. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. Die neutrale alkoholische Lösung ist gelb und wird auf Zusatz von Alkali tiefrot.

4,803 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 8,450 mg CO_2, 1,13 mg H_2O.

$C_{13}H_8O_{10}$ (324,1)	Ber.	C 48,13	H 2,44
	Gef.	„ 47,98	„ 2,63
$C_{13}H_{10}O_{10}$ (326,1)	Ber.	„ 47,84	„ 3,10.

Zinkstaubdestillation der Säure vom Schmelzp. 199°.

7 mg der Säure wurden, mit viel Elektrolytzinkstaub gemischt im Knieröhrchen destilliert. Nach lebhafter Zersetzung des Produktes schlug sich im kälteren Teil des Röhrchens ein gelbbrauner Öltropfen nieder, der nicht zur Krystallisation zu bringen war. Versuche, daraus ein Pikrat darzustellen, blieben erfolglos. Zinkstaubdestillationen mit der methylierten und mit der freien, entacetylierten Säure führten zu demselben Ergebnis.

Hydrierung der Säure vom Schmelzp. 199°.

30 mg Säure wurden in 15 ccm Eisessig mit 20 mg Platinoxydkatalysator hydriert. Die Lösung hatte sich nach 2 Stunden völlig

Digitized by Google

entfärbt, wurde jedoch beim Abfiltrieren an der Luft rasch wieder gelb und allmählich dunkler, als sie zu Beginn der Reaktion gewesen war. Beim Abdampfen des Eisessigs im Vakuum blieb ein brauner Rückstand, der sich aus Äther teilweise krystallisieren ließ. Braune Nädelchen, die sehr unscharf bei 180—184° schmelzen, Ausbeute 10 mg. Die Zinkstaubdestillation dieses Produktes lieferte ebenfalls in geringer Ausbeute ein braunes Öl.

Verhalten der Säure gegen Permanganat.

Die Säure wurde in sodaalkalischer Lösung mit Permanganat oxydiert. Nach Zugabe der ersten Tropfen muß man gelinde erwärmen, dann erfolgt die Entfärbung sehr rasch. 8,726 mg Säure verbrauchten 6,49 ccm $^n/_{10}$-Kaliumpermanganat, das entspricht etwa 15 Sauerstoffatomen für 1 Molekül Säure.

Nachweis von n-Buttersäure und Essigsäure beim Alkaliabbau des Xylindeins.

Das orangegelbe, saure Filtrat A [1]) wird ausgeäthert und der Äther mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt. Diese Ätherfraktion hinterläßt beim Eindampfen nur Spuren eines gelblichen, phenolisch riechenden Öles. Die Bicarbonatlösung wird mit Phosphorsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach Vertreiben des Äthers bleibt ein rotbraunes, stark buttersäureähnlich riechendes Öl zurück. Die von 5 bis 6 Alkalispaltungen gesammelten Ätherrückstände werden mit Wasserdampf destilliert, bis keine sauren Anteile mehr übergehen. Das Destillat wird mit verdünntem NaOH neutralisiert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft.

50 mg des farblosen, trocknen Salzes werden mit 90 mg ω-Brom-p-jodacetophenon [2]) und 5 ccm 96-proc. Alkohol 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Danach wird auf die Hälfte eingeengt und in Eis gestellt. Das Krystallisat zeigt den Schmelzp. 109—111°. Aus 60-proc. Alkohol scheidet es sich in farblosen, glänzenden Blättchen vom konstanten Schmelzp. 114° ab. Der Mischschmelzpunkt mit dem synthetisch dargestellten *p Jodphenacetylester* der *Essigsäure* ergibt keine Depression.

[1]) Vgl. S. 80.

[2]) a. a. O.

Digitized by Google

4,990 mg Subst. (bei 100° i. V. getr.): 7,262 mg CO_2, 1,32 mg H_2O. — 3,555 mg Subst.: 1,482 mg J.

$C_{10}H_9O_3J$ (304)	Ber.	C 39,48	H 2,96	J 41,81
	Gef.	„ 39,69	„ 2,96	„ 41,80.

Aus den Mutterlaugen der Veresterung krystallisiert noch ein Stoff vom Schmelzp. 70—72°. Beim Umkrystallisieren aus 50-proc. Alkohol erhöht sich der Schmelzpunkt auf 78°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem p-Jodphenacetyl-n-buttersäureester (78°) zeigt keine Depression.

Nach Angabe der amerikanischen Forscher soll der n-Buttersäureester bei 81,5° schmelzen; wir haben jedoch auch bei reinstem synthetischen Material keinen höheren Schmelzpunkt als 78° beobachtet.

4,707 mg Subst. (bei 100° i. V. getr.): 7,452 mg CO_2, 1,66 mg H_2O. — 3,826 mg Subst.: 1,457 mg J.

$C_{12}H_{13}O_3J$ (332,1)	Ber.	C 43,36	H 3,94	J 38,22
	Gef.	„ 43,18	„ 3,92	„ 38,10.

Zinkstaubdestillation des Hexaacetyl-tetrahydro-leuko-xylindeinsäuredimethylesters.

Für die Destillation wird der Ester in Ansätzen von 6—8 mg mit der 20fachen Menge Elektrolytzinkstaub im Knieröhrchen sehr langsam erhitzt (Metallbad). Im kälteren Teil des Röhrchens bildet sich ein schwachgelbes, krystallisierendes Destillat, das mit Äther herausgelöst wird. Aus 78 mg Ausgangsmaterial wurden nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther 6,8 mg eines bei 95—97° schmelzenden Produktes erhalten. Aus 96-proc. Alkohol farblose Blättchen vom Schmelzp. 97—99°. Der Mischschmelzpunkt mit Phenanthren ergab keine Depression.

4,753 mg Subst. (bei 60° i. V. getr.): 16,380 mg CO_2, 2,42 mg H_2O.

$C_{14}H_{10}$ (178,1) Ber. C 94,20 H 5,80 Gef. C 93,99 H 5,71.

Digitized by Google

Überführung von Mesoporphyrin IX in eine Porphyrin-monopropionsäure, sowie über einige Porphyrin-Synthesen[1]);

Von *H. Fischer* und *A. Rothhaas*.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 29. Oktober 1930.)

Vor kurzem haben wir über Mesochlorin und Oxymesoporphyrine[2]) berichtet, bei denen Mesoporphyrin IX als Ausgangsmaterial gedient hat. Bei den Versuchen der Rückverwandlung von Mesochlorin in das Porphyrin wandten wir u. a. die Zinkstaub-Eisessig-Reduktion an, die innerhalb kurzer Zeit bis zur Porphyrinogen-Stufe führt. Bei der Reoxydation entstand jedoch nicht Mesoporphyrin IX. Es erwies sich deshalb als notwendig, zunächst die noch nicht untersuchte Zinkstaub–Eisessig-Reduktion des Mesoporphyrins einer genauen Bearbeitung zu unterziehen.

Theoretisch war eine glatte Entstehung von Mesoporphyrinogen zu erwarten, denn sowohl bei saurer wie alkalischer Reduktion des Hämins, Mesoporphyrins und Hämatoporphyrins bildet sich Mesoporphyrinogen, das bei der Rückverwandlung wieder Mesoporphyrin ergibt.[3]) Die damalige Beweisführung wurde vervollständigt durch Isolierung des Esters in krystallisiertem Zustand, der mit Mesoporphyrin IX-Ester bei der Mischprobe keine Depression zeigte. Auch bei Koproporphyrin wurde ein analoges Verhalten festgestellt. Ganz anders bei der Zinkstaub–Eisessig-Reduktion des Mesoporphyrins. Zwar tritt innerhalb kürzester Zeit Entfärbung ein. Filtriert man aber den Zink-

[1]) XXXVI. Mitteilung über Porphyrinsynthesen. XXXIV. Mitteilung H. Fischer und R. Siebert, A. 483, 1 (1930): XXXV. Mitteilung H. Fischer, A. Treibs und K. Zeile, H. 193, 42 (1930).

[2]) H. Fischer, Gebhardt und Rothhaas, A. 482, 1 (1930).

[3]) H. Fischer, Bartholomäus und Röse, H. 84, 262 (1913).

Digitized by Google

staub ab und reoxydiert im sauren Medium durch Luftdurchleiten, so tritt Porphyrin auf, und wenn man dieses nach den im experimentellen Teil genau geschilderten Methoden fraktioniert, so sind zum mindesten drei verschiedene Porphyrine zu isolieren. Ihre Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Alkalisalze, welche in üblicher Weise auf Porphyrinester verarbeitet wurden. (Näheres siehe experimenteller Teil.) Das Hauptprodukt krystallisiert schön und schmilzt nicht ganz scharf, aber höher als Mesoporphyrin IX-Ester und gab mit diesem bei der Mischprobe eine erhebliche Depression. Spektroskopisch besteht Identität. Trotzdem zeigt die Elementaranalyse sowie die Methoxylbestimmung, daß auf keinen Fall ein Mesoporphyrin vorliegt. Die Methoxylbestimmung stimmte nur auf *eine* Carboxylgruppe im Einklang mit der Analyse. Es konnte also Decarboxylierung oder Reduktion der Carboxylgruppe eingetreten sein. Mesoporphyrin IX war das Ausgangsmaterial. Würde man partielle Decarboxylierung annehmen, so würde Monocarbonsäure III (Formel Ib, Seite 87 oder V (Formel IIb, S. 87) entstehen bzw. ein Gemisch dieser beiden. Monocarbonsäure III und V sind bereits synthetisiert.[1]) Beim Misch-Schmelzpunkt gaben sie mit dem neuen Porphyrinester erhebliche Depressionen und schon aus diesem Grunde konnten diese Monocarbonsäureester nicht in Frage kommen. Dagegen bestand die Möglichkeit einer Reduktion eines Propionsäurerestes zur Propylgruppe.

Auf den ersten Blick hin erscheint die Reduktion der Carboxyl- zur Methylgruppe überraschend. Aber doch ist diese in einer Reihe von Fällen in der Literatur bereits beschrieben. So beobachtete Baeyer[2]) und bestätigten neuerdings Willstätter und Seitz[3]) die Reduktion der Terephtalsäure zur Toluylsäure. Die Reduktion von Fettsäuren, z. B. Palmitinsäure, mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu Hexadekan ist bekannt, allerdings erst bei einer

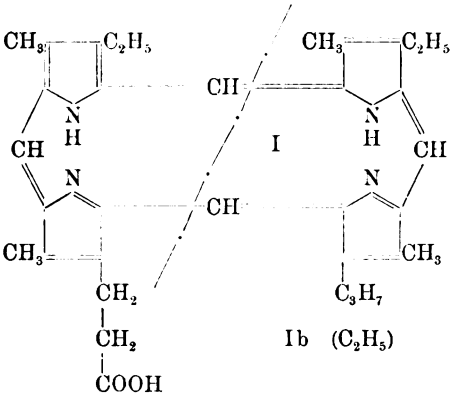
[1]) H. Fischer, Weichmann und Zeile, **A. 475**, 253 (1929); H. Fischer, Grosselfinger und Stangler, **A. 461**, 241 (1928).

[2]) A. 245, 160 (1888). [3]) **B. 61**, 874 (1928).

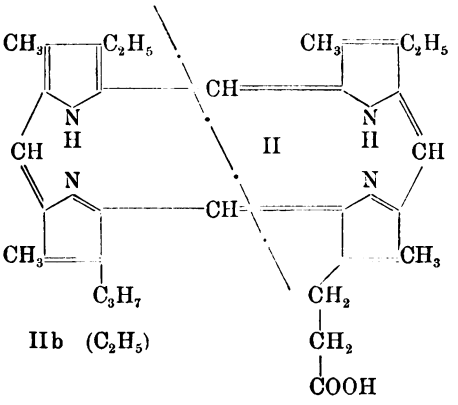
Digitized by Google

Temperatur von 220—240°[1]). Aber in der Pyridinreihe gelingt die Reduktion der Picolinsäure zum Picolin schon durch 12 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit Zinkstaub–Eisessig, wie Seyffert[2]) gezeigt hat.

War Reduktion zum Propylrest erfolgt, so kämen nur die beiden folgenden, noch unbekannten Tetramethyl-diäthyl-monopropyl-monopropionsäureporphine in Frage. Ihre Synthese konnte auf keine allzugroßen Schwierigkeiten stoßen, der Weg, der zu ihnen führt, wird durch die beiden gezogenen Diagonalen angedeutet.



Ib (C_2H_5)

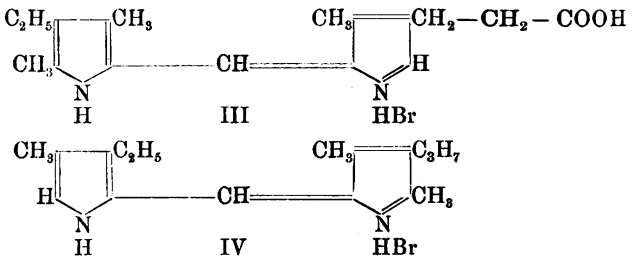


IIb (C_2H_5)

[1]) **Krafft, B. 15, 1689 u. 1711 (1882).**
[2]) **J. pr. 34, S. 247 (1886).**

Digitized by Google

Zunächst gingen wir die Synthese von I an. Da es sich um ein vollkommen unsymmetrisches Porphyrin handelt, käme nur die Methode der Vereinigung zweier kerngebromter Pyrromethene in Frage, und zwar der folgenden:



Die Synthese von Methen III ist schon früher beschrieben[1]), IV ist neu. Es ist ohne größere Schwierigkeiten aus Opsopyrrolcarbonsäure-aldehyd (3-äthyl-4-methyl-5-carboxyl-2-formylpyrrol) mit 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol[2]) zu erhalten. In der Brenzweinsäureschmelze vollzog sich die Vereinigung der beiden Methene, wobei aber als Komplikation die Selbstkondensation jedes Methens zu Mesoporphyrin V[3]) bzw. Tetramethyl-diäthyl-dipropylporphin nicht zu vermeiden war. Die Trennung vom basischen Porphyrin, dessen Beschreibung demnächst erfolgt, gelang unschwer, weniger leicht ist die Scheidung der Monocarbonsäure von der Dicarbonsäure. (Näheres im experimentellen Teil.) Die Trennung beruht auf der schwierigeren Extraktionsmöglichkeit der Monopropionsäure mit Ammoniak aus Äther. Die Identität des Mesoporphyrins V wurde durch Mischschmelzpunkt mit früher gewonnenem festgestellt.[4]) Das Propylporphin krystallisiert als freies Porphyrin und Ester gut, der Ester schmilzt bei 237° (korr.) und gab beim Misch-Schmelzpunkt mit der analytischen Monocarbonsäure eine beträchtliche Depression.

[1]) H. Fischer und Lamatsch, A. **466**, 175 (1928).

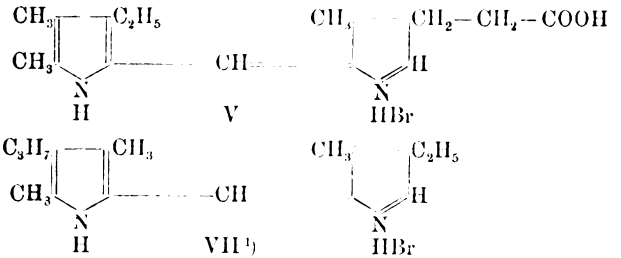
[2]) Dissertation M. Goldschmidt, Technische Hochschule München 1928.

[3]) Übersichtstafel über die isomeren Mesoporphyrine s. H. Fischer, und Stangler, A. **459**, 62 (1927).

[4]) H. Fischer und W. Lamatsch, A. **466**, 147 (1928).

Digitized by Google

Für die Synthese von II waren entsprechend der gezogenen Diagonale die beiden Methene V und VII notwendig.



V ist schon früher beschrieben[2]). VII ist neu. Es entsteht leicht durch Kuppelung von 3.5-Dimethyl-4-propyl-5-formylpyrrol mit Opsopyrrol in üblicher Weise. Für die Synthese wurde VII der Bromierung unterworfen, wobei Brom in der Kälte in den Kern eintritt, bei Bromierung in der Hitze nimmt auch die α'-ständige Methylgruppe Brom auf. Auch hier führt die Porphyrinschmelze wieder zu einem Gemisch von einem basischen und zwei sauren Porphyrinen, einer Mono- und Dicarbonsäure. Die Dicarbonsäure muß Mesoporphyrin II sein, die Trennung gelang analog wie oben beschrieben. Mesoporphyrin II-Ester wurde durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert. Der Propyl-monocarbonsäureester schmilzt bei 215° (korr.) und gibt mit seinem Isomeren eine erhebliche Depression. Überraschenderweise erwies er sich aber auch mit dem analytischen Ester als nicht identisch, wie die Depression beim Mischschmelzpunkt zeigte. Das analytische Produkt konnte also keine der beiden theoretisch zu erwartenden Propylmonocarbonsäuren sein.

Dagegen gelang es leicht, den exakten Beweis zu erbringen für das Vorliegen einer Monopropionsäure. Wir haben vor einiger Zeit die Rhodinreaktion der Porphyrine beschrieben[3]) und hier ergab sich Rhodinbildung bei Tetra-,

[1]) Wir bezeichnen dieses Methen mit VII, damit das gleich zu beschreibende Mesoporphyrin VI die Numerierung erhält, die ihm nach seiner Stellung in der Isomerietafel zukommt.

[2]) H. Fischer und W. Lamatsch, A. 466, 277 (1928).

[3]) H. Fischer, A. Treibs und J. Helberger, A. 466, 243 (1928).

Digitized by Google

Tri-, Di- und Monopropionsäuren. Monopropionsäuren gaben im Gegensatz zu den Polycarbonsäuren indifferente Rhodine. Auch in unserem Falle entstand ein schön krystallisiertes indifferentes Rhodin, so daß der exakte Beweis für das Vorliegen einer Monopropionsäure erbracht ist.

Als Nebenprodukt wurde Ätioporphyrin in geringer Menge beobachtet.

Bei dieser Gelegenheit war als Vergleichspräparat die Gewinnung von Mesorhodin notwendig, das in größerer Menge dargestellt wurde; ein Teil des Präparats wurde für den oxydativen Abbau verwandt, der Methyläthylmaleinimid und Hämatinsäure ergab.

Sehr wahrscheinlich liegt eine Tetramethyl-diäthyl-propyl-monopropionsäure vor, aber bei dem Prozeß muß noch eine Umlagerung erfolgt sein, denn sonst wäre ja die Verschiedenheit der beiden synthetischen Propyl-monopropionsäuren von dem analytischen Produkt nicht verständlich. Diese Auffassung wurde auch durch die weiteren Untersuchungen durchaus bestätigt. In der Mutterlauge der oben beschriebenen Propylmonocarbonsäure sind noch mindestens zwei Porphyrine vorhanden. Durch Abscheidung als Natriumsalz gelang es, einen Mesoporphyrinester zu isolieren, ermittelt durch Elementaranalyse und Methoxylbestimmung. Der Dimethylester schmolz bei 198° (korr.) und gab mit Mesoporphyrin IX-Ester eine erhebliche Depression. Es bleibt also nichts anderes übrig, als eine Umlagerung der Seitenketten anzunehmen. Welcher Art diese Umlagerung ist, festzustellen, wäre natürlich von außerordentlichem Interesse. Von den bis jetzt bekannten Mesoporphyrinen, deren Schmelzpunkt in der Nähe liegt (Mesoporphyrin I, VI, VIII, XI und XII) kommt keines in Betracht. Der Mischschmelzpunkt gab mit ihnen eindeutige Depressionen.

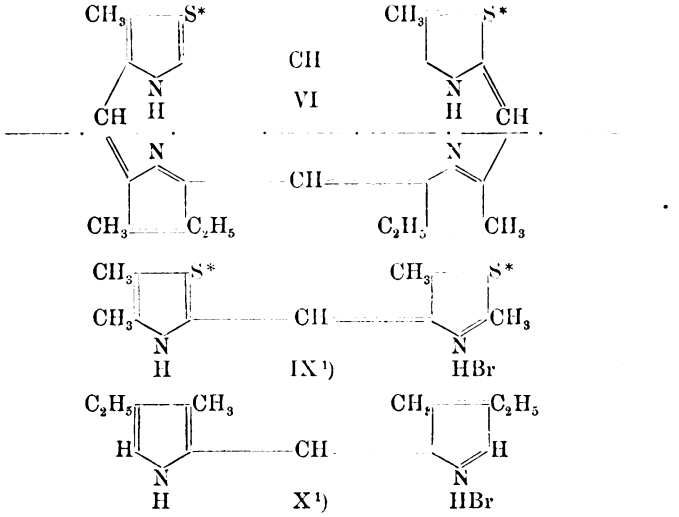
Allerdings sind noch nicht sämtliche Mesoporphyrine bekannt. Inzwischen sind weiter durchgeführt worden die Synthesen von VI, VIII und XI, die wir nunmehr beschreiben.

Die Synthese von Mesoporphyrin VI[1]) vollzieht sich

[1]) Die Synthese von Mesoporphyrin VI wurde von Herrn P. Rothemund durchgeführt.

Digitized by Google

durch Vereinigung der beiden Methene IX und X in der Bernsteinsäureschmelze in glatter Reaktion, weil angesichts des halb symmetrischen Baus des Porphyrins die Methode der Vereinigung eines zweifach kerngebromten Methens mit einem mit 2 Methylgruppen in α-α'-Stellung angewendet werden konnte:



* S = $CH_2.CH_2.COOH$

5,5′-Dibrom-4,4′-dimethyl-3,3′-diäthyl-pyrromethenbromhydrat[2]) hat schon zu zahlreichen Synthesen Verwendung gefunden, Methen IX ist neu. Es entsteht durch Kuppelung des Aldehyds der Hämopyrrol- mit Kryptopyrrolcarbonsäure, krystallisiert als Chlor- sowie Bromhydrat gut und wurde durch einen schön krystallisierten Dimethylester weiter charakterisiert. Die Synthese zum Porphyrin vollzog sich glatt, sowohl mit Hilfe von Eisessig–Bromwasserstoff im Bombenrohr wie bei der Bernsteinsäureschmelze. Das freie Porphyrin sowie sein Ester, Chlorhydrat, Eisen-

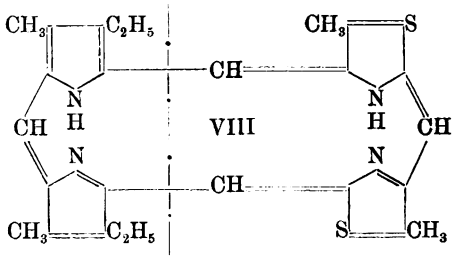
[1]) Wir bezeichnen diese Methene mit IX und X, damit das gleich zu beschreibende Mesoporphyrin XI die Numerierung erhält, die ihm nach seiner Stellung in der Isomerietafel zukommt.

[2]) H. Fischer und P. Halbig, A. 447, 125 (1926).

Digitized by Google

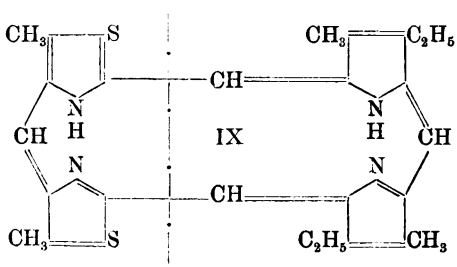
und Kupferkomplexsalz krystallisieren gut. Spektroskopisch war Identität mit Mesoporphyrin und den entsprechenden Derivaten vorhanden.

Die Synthese von Mesoporphyrin VIII [1]) folgender Formulierung:



wurde durchgeführt durch Vereinigung der Methene X und IX in der Bernsteinsäureschmelze bei 195°. Methen X wird demnächst beschrieben, Methen IX vgl. oben. Die Ausbeute an Porphyrin betrug 22 Proc. der Theorie, das freie Porphyrin krystallisiert gut, ebenso sein Eisenkomplexsalz. Der Ester schmilzt bei 184—186° (korr.) und wurde weiter durch Eisen- und Kupfersalz charakterisiert.

Für die Synthese von Mesoporphyrin XI sind entsprechend der Diagonale das schon bekannte Methen aus der Opsosäure notwendig und das ebenfalls bekannte Methen aus Kryptopyrrolaldehyd und Hämopyrrol.[2]) Es erwies sich für die Synthese als vorteilhaft, nur das an zweiter



[1]) Die Synthese von Mesoporphyrin VIII wurde von Herrn L. Nüssler bearbeitet.

[2]) H. Fischer u. Lamatsch, A. 462, 247 (1928); H. Fischer u. Stangler, A. 459, 56 (1927).

Digitized by Google

Stelle genannte Methen an den α-ständigen Methylgruppen in der Siedehitze in Eisessig aufzubromieren, während das Opsopyrrolcarbonsäuremethen unbromiert verwendet wurde. Das freie Mesoporphyrin XI krystallisiert gut. Zu seiner Charakterisierung wurden noch dargestellt die Eisen- und Kupferkomplexsalze, sein Dimethylester und dessen Eisen- und Kupferkomplexsalz.

Damit sind jetzt sämtliche Mesoporphyrine bekannt außer VII, X und XV. Die Synthese dieser drei Mesoporphyrine ist schwierig, weil sie, wie ein Blick in die Isomerietafel zeigt, vollkommen unsymmetrisch gebaut sind. Für ihre Synthese bleibt daher nur der Weg übrig, sie indirekt aus den zugrunde liegenden Pyrroporphyrinen durch Einführung des Propionsäurerestes aufzubauen. Dies soll später gelegentlich durchgeführt werden, weil durchaus die Möglichkeit besteht, daß gerade eines dieser Mesoporphyrine dasjenige ist, in das sich Mesoporphyrin IX bei der Zinkstaub-Eisessigreduktion umwandelt. Auf jeden Fall aber ist die Umlagerungsreaktion recht kompliziert. Dies geht auch daraus hervor, daß außer den bereits erwähnten beiden Porphyrinen noch ein drittes, allerdings nur in einer Ausbeute von etwa 1 Proc. beobachtet werden konnte, das ein relativ leicht lösliches Natriumsalz gibt. Als Ester krystallisiert auch dieses Porphyrin sehr gut. Sein Schmelzpunkt liegt bei 258° (korr.), also ähnlich wie Koproester I, mit dem er aber beim Mischschmelzpunkt eine erhebliche Depression ergibt. Die Verschiedenheit von Koproester geht auch aus der Analyse hervor. Der Methoxylgehalt des Esters ist beträchtlich höher wie der eines Mesoporphyrinesters. Am besten stimmt alles auf Tripropionsäureester, und damit stimmt auch die Rhodin-Reaktion des Rohporphyrins überein. Neben dem Rhodin einer Monopropionsäure wurde ein zweites mit fünf Sauerstoffatomen beobachtet, dessen Analyse am besten in Einklang mit dem Vorliegen eines Tripropionsäure-rhodins zu bringen ist. Die Ausbeute an Tripropionsäure ist schlecht, aber hierbei muß die schwierige Isolierung als Natriumsalz berücksichtigt werden. Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß die

Digitized by Google

Ausbeute höher ist, weil immer beim Vorliegen mehrerer Natriumsalze deren Löslichkeit hinaufgesetzt wird. Am Vorliegen einer Tripropionsäure kann aber kein Zweifel sein, ebensowenig wie an dem einer Monopropionsäure und aus diesen Tatsachen geht als wahrscheinlichste Erklärung die totale Spaltung des Mesoporphyrins in seine Bausteine und Resynthese hervor.

Dies geht auch weiter aus der Beobachtung der Bildung von Ätioporphyrin bei der Rhodin-Reaktion hervor. Auch primär bei der Zinkstaubreduktion des Mesoporphyrins kann im ätherisch-alkalischen Extrakt Ätioporphyrin spektroskopisch nachgewiesen werden. Absolut eindeutig ist noch nicht der Nachweis der Reduktion des Propionsäurerestes zur Propylgruppe erbracht, denn wenn wir einen intermediären Zerfall und Resynthese annehmen, muß ja beim Vorhandensein der nachgewiesenen Tripropionsäure auch eine Monopropionsäure entstehen. Wir haben deshalb die Mischschmelzpunkte mit sämtlichen Tetramethyl-triäthyl-monopropionsäure-Estern genommen und in der Tat, mit Ausnahme bei II, erhebliche Depressionen erhalten. Der Ester der Monopropionsäure II schmilzt nun sehr hoch, auch könnte Isomorphie vorliegen. Wir halten zur definitiven Klärung der Frage den oxydativen Abbau der analytischen Monopropionsäure für notwendig. Entsteht Methylpropylmaleinimid, so ist wohl der Beweis für eine Propylmonopropionsäure eindeutig erbracht.

Bei Mesoporphyrin XI scheint bei der Zinkstaub-Eisessigreduktion der gleiche Komplex an Reaktionen stattzufinden und überraschenderweise erwiesen sich nach den bisherigen noch nicht völlig abgeschlossenen Versuchen die erhaltenen Produkte identisch mit denen der IXer-Reihe. Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, äußeres Aussehen sowie spektroskopischer Befund waren übereinstimmend. Man wird in diesen Ergebnissen eine Bestätigung der Auffassung der totalen Spaltung und Resynthese erblicken. Diese führt dann immer zu der gleichen, am meisten begünstigten Molekülform. Wir beabsichtigen die Zinkstaub–Eisessig-Reduktion auch noch auf andere Porphyrine zu übertragen.

Digitized by Google

wobei besonders die Untersuchung der vier Koproporphyrine von Interesse ist. Ebenso soll die Porphyrinsynthese aus Opsopyrrol und Opsopyrrolcarbonsäure-Gemisch nochmals einer Bearbeitung unterzogen werden.

Seinerzeit wurde aus Materialmangel nur auf Meso- und Ätioporphyrin hingearbeitet.[1]) Wenn obige Zerfallsauffassung richtig ist, sollten auch Porphin-mono- und tripropionsäure entstehen.

Versuche.

Zinkstaub–Eisessig-Reduktion von Mesochlorin und Reoxydation.

0,08 g Mesochlorin werden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit Zinkstaub auf dem Wasserbad bis zur vollkommenen Aufhellung erhitzt. Dann wird vom Zinkstaub abgenutscht und Luft durchgeleitet. Die Lösung färbt sich kastanienbraun und enthält neben Spuren von Chlorin hauptsächlich Porphyrin. Nach Abtrennung desselben und Veresterung erhält man einen Methylester, dessen Schmelzpunkt durch häufiges Umkrystallisieren auf 207° ansteigt. Die Schmelzpunktsdepression von 20° mit Mesoporphyrin-dimethylester (IX) beweist eindeutig, daß ein anderes Porphyrin entstanden ist. Der Ester krystallisiert in wetzsteinförmigen Einzelkrystallen, die oft zu Krystalldrusen verwachsen sind, zuweilen auch geschwungene erbsenförmige Formen annehmen.

Schmelzpunkt des Mesoporphyrins IX .	213°
„ „ neuen Esters	206—207°
Mischschmelzpunkt	185°.

Zinkstaub–Eisessig-Reduktion von Mesoporphyrin IX.

4 g Mesoporphyrin-dimethylester werden in 3 ccm Eisessig heiß gelöst und in die siedend heiße Lösung 50 bis 60 g Zinkstaub auf einmal hinzugefügt. Unter Wasserstoffatmosphäre wird dann am Steigrohr unter eventuellem

[1]) H. Fischer u. A. Treibs, A. 450, 137 (1926).

Digitized by Google

nochmaligem Anwärmen so lange geschüttelt, bis die Lösung nur mehr hellgelb ist, vom Zinkstaub heiß abgenutscht und sorgfältig mit heißem Eisessig ausgewaschen. Durch das Filtrat wird 12 Stunden lang Luft hindurchgeleitet. Die tief rotbraune Lösung wird nach Zugabe von wenig konz. HCl mit Wasser stark verdünnt und das Porphyrin mit Natriumacetat ausgeflockt. Durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Ausflocken gelingt es, große Mengen unangenehmer Schmieren abzutrennen. Das Rohporphyrin (1,5—1,7 g) wird in Wasser aufgeschlämmt und mit wenig Ammoniak in Lösung gebracht. Die ammoniakalische Lösung wird sofort auf 10 Proc. NaOH-Gehalt gebracht. Dadurch wird eine Abtrennung der Mono- und Dicarbonsäuren erzielt, die als Natriumsalze ausflocken. Diese werden in Salzsäure gelöst und in Äther getrieben. Nachdem der Äther neutral gewaschen ist, wird mit sehr verdünntem Ammoniak (5 Tropfen pro Liter Wasser) erschöpfend ausgezogen und das Porphyrin als Natriumsalz gefällt. Es liefert nach Verestern einen in spitzen, langen Nadeln krystallisierenden Ester vom Schmelzp. 197° (korr.). Ausbeute: 80—100 mg reines Material.

4,816, 4,315 mg Subst.: 12,800, 11,420 mg CO_2, 3,065, 2,615 mg H_2O. — 5,038 mg Subst.: 4,11 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{42}O_4N_4$ (594,3)

Ber.	C 72,68	H 7,12	OCH_3 10,43
Gef.	„ 72,49, 72,18	„ 7,12, 6,78	„ 10,78.

Gegen die Annahme, daß es sich um Ausgangsmaterial handelt, spricht die Schmelzpunktsdepression der Ester.

Schmelzpunkt des Iso-mesoporphyrinesters	192° (unkorr.)
Mischschmelzpunkt	178° („)
Schmelzpunkt des Mesoporphyrin-IX-Esters	206° („)

Außerdem wurden noch Mischschmelzpunkte gemacht mit den Estern von Mesoporphyrin I, VI, VIII, XI und XII. Sie ergaben in allen Fällen beträchtliche Depressionen.

Die zurückbleibende ätherische Lösung der Monocarbonsäure wird mit 5—10-proc. Ammoniak extrahiert, fraktioniert und mit Natriumacetat ausgeflockt. Nach Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure resultieren in einer Gesamtausbeute von 150—200 mg reinem Material

Digitized by Google

lange, oft schwertförmig geschwungene, zu Drusen vereinigte Nadeln, deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren nicht leicht konstant erhalten werden kann. Bei einem Schmelzpunkt von 218° und höher (bis zu 240°) erscheint die Krystallisation einheitlich und rein zu sein. Der Mischschmelzpunkt mit natürlichem Mesoester ergab eine deutliche Depression.

Im folgenden seien einige der zahlreichen Analysen, die gemacht wurden, angeführt.

4,214, 5,021, 5,465, 4,528 mg Subst.: 11,745, 14,000, 15,115, 12,480 mg CO_2, 2,975, 3,390, 3,609, 2,990 mg H_2O. — 3,495 mg Subst.: 0,333 ccm N (19°, 717 mm). — 4,770, 4,578 mg Subst.: 2,220, 1,900 mg AgJ.

$C_{36}H_{42}N_4O_4$ (Mesoester)	Ber.	C 72,68	H 7,12	N 9,42	OCH_3 10,43
$C_{35}H_{42}N_4O_2$ (550,37)	„	„ 76,31	„ 7,69	„ 10,18	„ 5,61
$C_{34}H_{40}N_4O_2$ (536,3)	„	„ 76,07	„ 7,52	„ 10,44	„ 5,78.
Gef.	C 76,02, 76,05, 75,43, 75,16		H 7,90, 7,56, 7,37, 7,39		
„	N 10,51		OCH_3 6,15, 5,47.		

Eine Halogenbestimmung ergab keine Spur Halogen.

Der Monocarbonsäureester wurde ins *Kupferkomplexsalz* übergeführt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform–Eisessig resultieren glänzende Blättchen vom Schmelzp. 175° (korr.).

4,467 mg Subst.: 11,240 mg CO_2, 2,640 mg H_2O, 0,610 mg CuO.

$C_{35}H_{46}N_4O_2Cu$ (611,9)	Ber.	C 68,64	H 6,59	Cu 10,39
	Gef.	„ 68,62	„ 6,61	„ 10,91.

Nach Abtrennung der Mono- und Dicarbonsäuren als Natriumsalz wird durch weitere Erhöhung des NaOH-Gehalts auf 20—25 Proc. ein drittes Porphyrin als Natriumsalz ausgeflockt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren des Esters aus Chloroform–Methylalkohol, wobei zuletzt nur bei einer Temperatur bis 40° die Krystallisation durchgeführt wird, resultieren glänzende Blättchen vom konstanten Schmelzp. 257° (korr.). Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man den Ester in dendritenartig verzweigten Aggregaten. Die Ausbeute beträgt 40 mg analysenreine Substanz. Der Mischschmelzpunkt mit Mesoporphyrin IX-Ester ergibt eine Depression von 20°.

4,408, 4,745, 4,993 mg Subst.: 11,375, 12,205, 12,850 mg CO_2, 2,770, 2,715, 3,300 mg H_2O (Asche 0,010). — 4,778, 4,060 mg Subst. 4,84, 4,20 mg AgJ.

Digitized by Google

$C_{36}H_{44}O_6N_4$ (652,38)	Ber.	C 69,90	H 6,79	OCH_3	14,25
Trockentemp. 80°	Gef.	„ 70,38	„ 7,03	„	13,38.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren:

	Gef.	C 70,15	H 6,40	
Trockentemp. 130°	„	„ 70,05	„ 6,71	OCH_3 13,63.

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Ester in Chloroform gelöst und mit heißer Kupferacetatlösung in Eisessig versetzt. Es resultieren nach Einengen lange, lanzettförmige, spitze Nadeln vom Schmelzp. 277° (korr.).

4,113 mg Subst.: 9,64 mg CO_2, 2,24 mg H_2O, 0,476 mg CuO. — 3,557 mg Subst.: 0,265 ccm N (20°, 721 mm). — 5,385 mg Subst.: 4,78 mg AgJ (korr.).

	$C_{38}H_{42}O_6N_4Cu$ (713,94)				
Ber.	C 63,87	H 5,93	N 7,85	Cu 8,90	OCH_3 13,02
Gef.	„ 63,92	„ 6,09	„ 8,24	„ 9,25	„ 11,72.

In analoger Weise konnte das *Eisenkomplexsalz* des Esters in glänzenden, blauschwarzen Nadeln erhalten werden.

5,137 mg Subst.: 11,57 mg CO_2, 2,78 mg H_2O, 0,595 mg Fe_2O_3. 2,415 mg Subst.: 1,93 mg AgJ (korr.).

$C_{38}H_{42}O_6N_4FeCl$ (741,7)	Ber.	C 61,48	H 5,71	Fe 7,53	OCH_3 12,53
	Gef.	„ 61,44	„ 6,05	„ 8,10	„ 10,55.

Rhodin aus dem Rohporphyrin.

Das erhaltene Gemisch der rohen Porphyrine (1,5 bis 1,7 g) wurde nach Trocknen in 75 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 75 ccm 20-proc. Oleum versetzt. Nach $^1/_2$stündigem Erwärmen auf 45° war die Rhodinbildung vollständig. Es wird auf Eis gegossen, mit Natriumacetat ausgeflockt, abgenutscht, in Pyridin gelöst und in Äther aufgenommen. Dann werden die sauren Rhodine mittels 1-proc. Ammoniak erschöpfend extrahiert. In Äther hinterbleibt neben Spuren eines carboxylfreien Porphyrins vom Ätiotyp ein neutrales Rhodin, das mit 1,8-proc. Salzsäure mehrmals fraktioniert wurde. Es krystallisiert aus Äther in blauschwarzen Nädelchen vom Schmelzp. 259 bis 260°. Ausbeute: 1,5—2 Proc. der Theorie. Spektroskopisch ist es mit Mesorhodin identisch.

4,797 mg Subst.: 13,890 mg CO_2, 3,250 mg H_2O (0,013 mg Asche). — 3,325 mg Subst.: 0,343 ccm N (10°, 721 mm).

Digitized by Google

$C_{33}H_{36}N_4O$ (M.-G. 504,32)	Ber.	C 78,52	H 7,20	N 11,11
$C_{34}H_{38}N_4O$ (M.-G. 518,33)	„	„ 78,71	„ 7,39	„ 10,81
	Gef.	„ 78,97	„ 7,58	„ 11,40.

Der saure Rhodinanteil enthält ziemlich viele Nebenprodukte und Verunreinigungen. Nach mehrfachem Fraktionieren mit 1-proc. Salzsäure wurde mit Diazomethan verestert und aus Chloroform–Methylalkohol mehrmals umkrystallisiert. Es resultieren lange, dünne, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 205°. Ausbeute 40 mg analysenreines Material. Mit *Mesorhodin* besteht spektroskopische Übereinstimmung.

4,210, 4,265 mg Subst.: 11,165, 11,110 mg CO_2, 2,515, 2,400 mg H_2O (Asche 0,020 mg). — 3,884 mg Subst.: 2,22 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{38}N_4O_3$ (562,3) Mesorhodinester:
Ber. C 74,69 H 6,81 OCH_3 5,42.

$C_{37}H_{40}O_5N_4$ (620,34) Tripropionsäure-rhodinester:

Ber.	C 71,57	H 6,49	OCH_3 9,99
Gef.	„ 72,33, 71,04	„ 6,68, 6,30	„ 7,55.

Mesorhodin kommt also nicht in Frage, andererseits weist die Analyse darauf hin, daß das Tricarbonsäurerhodin noch nicht völlig von beigemengtem Mesorhodin, das aus dem Iso-mesoporphyrin des Rohporphyrins entstanden sein muß, befreit ist.

Zinkstaub–Eisessig-Reduktion von Mesoporphyrin XI.

0,3 g Dimethylester wurden mit 6 g Zinkstaub analog der Vorschrift für Mesoporphyrin IX reduziert und reoxydiert. Durch fraktionierte Fällung mit Natronlauge in ammoniakalischer Lösung konnte auch hier eine Abtrennung einzelner Porphyrinfraktionen erzielt werden.

1. Fraktion. NaOH-Gehalt 0—5 Proc. Der resultierende Ester bildet nach dreimaligem Umkrystallisieren spitze, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 206°. Mit dem Ester der entsprechenden Fraktion bei Mesoporphyrin IX ergab sich keine Schmelzpunktsdepression.

3,433 mg Subst.: 1,74 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{42}N_4O_2$ (M.-G. 550,37) Ber. OCH_3 5,61.
$C_{36}H_{42}N_4O_4$ (M.-G. 594,34) Ber. OCH_3 10,43 Gef. OCH_3 6,70.

Digitized by Google

2. *Fraktion.* NaOH-Gehalt 10 Proc. Der erhaltene Ester schmilzt nach viermaligem Umkrystallisieren bei 165 bis 169°. Er bildet kurze Stäbchen. Mit dem Ausgangsmaterial gibt er eine Depression von 15°, hingegen mit der entsprechenden Fraktion von Mesoporphyrin IX keinerlei Depression.

3. *Fraktion.* NaOH-Gehalt 20 Proc. Der resultierende Ester bildet glänzende Blättchen vom Schmelzp. 245—246°. Mit der Fraktion von Mesoporphyrin IX ergibt sich keine Depression. Im äußeren Aussehen sind die beiden Ester einander sehr ähnlich.

Synthese von Mesoporphyrin XI.

Als Ausgangsmaterial dienten die im theoretischen Teil genannten Methene. Sie lieferten in der Bernsteinsäureschmelze bei 185—190° das Mesoporphyrin in guter Ausbeute. Die Aufarbeitung der Schmelzen erfolgte durch Auskochen mit 20-proc. Salzsäure und Fraktionierung. Nach mehrmaligem Hin- und Hertreiben in Äther–Salzsäure krystallisiert das freie Mesoporphyrin XI in langen, feinen Nädelchen aus.

4,725 mg Subst.: 12,435 mg CO_2, 2,935 mg H_2O. — 2,514 mg Subst.: 0 221 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{34}H_{38}N_4O_4$ (M.-G. 566,3)	Ber.	C 72,05	H 6,76	N 9,89
	Gef.	„ 71,78	„ 6,95	„ 9,87.

Eisenkomplexsalz. Es wird wie üblich dargestellt und aus Pyridin–Eisessig unter eventuellem Zusatz von wenig konz. HCl umkrystallisiert, woraus es in feinen, blauschwarzen Nadeln krystallisiert.

4,747 mg Subst.: 10,795 mg CO_2, 2,210 mg H_2O, 0,590 mg Fe_2O_3. — 3,337 mg Subst.: 0,245 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{34}H_{36}N_4O_4FeCl$ (M.-G. 655,59)

Ber.	C 62.23	H 5,54	N 8,54	Fe 8,52
Gef.	„ 62,02	„ 5,21	„ 8,17	„ 8,69.

Kupferkomplexsalz. Wie gewöhnlich dargestellt und aus Pyridin–Chloroform–Eisessig umkrystallisiert, ergibt es kleine rote Nädelchen vom Schmelzpunkt nicht unter 299°.

5,285 mg Subst.: 12,565 mg CO_2, 2,665 mg H_2O, 0,625 mg CuO. — 2,218 mg Subst.: 0,176 ccm N (19°, 713 mm).

Digitized by Google

$C_{34}H_{36}N_4O_4Cu$ (M.-G. 627,86)
Ber. C 64,98 H 5,78 N 8,92 Cu 10,12
Gef. „ 64,84 „ 5,64 „ 8,70 „ 9,45 (verspritzt).

Dimethylester. Er bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 174.5°. Sein Mischschmelzpunkt mit natürlichem Mesoporphyrinester ergab 7°, mit Mesoporphyrin-I-dimethylester 20° Depression.

4,118 mg Subst.: 10,980 mg CO_2, 2,600 mg H_2O. — 2,953 mg Subst.: 0,255 ccm N (18°, 714 mm).

$C_{36}H_{42}N_4O_4$ (M.-G. 594,34) Ber. C 72,68 H 7,12 N 9,42
Gef „ 72,72 „ 7,06 „ 9,51.

Eisenkomplexsalz des Dimethylesters. Nach dem üblichen Verfahren dargestellt, resultieren blauschwarze Nadeln vom Schmelzpunkt 263°.

5,580 mg Subst.: 12,865 mg CO_2, 2,950 mg H_2O. — 5,023 mg Subst.: 0,595 mg Fe_2O_3. — 2,693 mg Subst.: 0,190 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{36}H_{40}N_4O_4FeCl$ (M.-G. 683,62).
Ber. C 63,19 H 5,90 N 8,19 Fe 8,17
Gef. „ 62,88 „ 5,91 „ 7,80 „ 8,28.

Kupferkomplexsalz des Dimethylesters. Der Ester, nach gewöhnlicher Art dargestellt, bildet lange, wollige, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 189°.

4,275 mg Subst.: 10,300 mg CO_2, 2,355 mg H_2O, 0,545 mg CuO. — 2,834 mg Subst.: 0,220 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{36}H_{40}N_4O_4Cu$ (M.-G. 655,89)
Ber. C 65,86 H 6,15 N 8,54 Cu 9,69
Gef. „ 65,71 „ 6,16 „ 8,62 „ 10,18.

Synthese von 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-6-propyl-7-propionsäureporphin.

Zur Synthese wurden verwendet 1. das 3,5,3′-Trimethyl-4-äthyl-4′-propionsäure-5′-brom-pyrromethen-bromhydrat[1]) und 2. das 4,3′-Dimethyl-3-äthyl-4′-propyl-5-brom-5′-brommethyl-pyrromethen-bromhydrat. Zur Darstellung des letzteren werden äquimolekulare Mengen 3-Äthyl-4-methyl-5-carboxyl-2-pyrrolaldehyd und 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol mit wenig Eisessig angerührt und mit 48-proc. Bromwasserstoffsäure verrieben. Nach kurzer Zeit tritt vollkommenes Erstarren ein. Nach Stehen über Nacht wird abgesaugt.

[1]) H. Fischer u. Lamatsch, A. 466, 175 (1928).

Digitized by Google

1 g des Methens wird mit Eisessig angerührt und in der Kälte 2 ccm 50-proc. Brom-Eisessiglösung hinzugegeben. Dann wird auf siedendem Wasserbad eine Viertelstunde erwärmt. Die anfangs flüssige Masse erstarrt nach kurzer Zeit zu violettblauen Krystallen. Aus Eisessig umkrystalliert resultieren anfangs grünschimmernde, schließlich orangerote Blättchen vom Zersetzungsp. 195°. Ausbeute: 0,8—0,9 g.

4,997 mg Subst. (bei 45° getrocknet): 7,890 mg CO_2, 2,230 mg H_2O. — 3,380 mg Subst.: 0,181 ccm N (20°, 718 mm). — 7,480 mg Subst.: 8,040 mg AgBr.

$C_{17}H_{23}N_2Br_3$ (494,94)	Ber.	C 41,22	H 4,68	N 5,66	Br 48,44
$C_{17}H_{24}N_2Br_2$ (416,03)	„	„ 49,04	„ 5,82	„ 6,73	„ 38,42
	Gef.	„ 43,06	„ 4,98	„ 5,89	„ 45,75

Die Analyse zeigt an, daß die Bromierung der α-ständigen Methylgruppe nicht vollständig gelang.

Porphyrinschmelze.

Gleiche Mengen der beiden gebromten Methene ($^1/_2$ g) wurden mit der doppelten Menge Brenzweinsäure (2 g) $1^1/_2$ Stunden bei 135—140° geschmolzen. Die Schmelze wird noch heiß mit Eisessig versetzt und nach Zugabe der gleichen Menge konz. Salzsäure in 1 Liter Äther gegossen. Mittels Natriumacetat wird nach vorherigem Verdünnen das Porphyrin in Äther getrieben. Nach einmaligem Fraktionieren wird die ziemlich reine ätherische Porphyrinlösung mit 5—10 Proc. Ammoniak erschöpfend extrahiert. Die sauren Porphyrine, Mono- und Dicarbonsäure, gehen in Ammoniak, die basischen bleiben im Äther.

Die Trennung der sauren Porphyrine erfolgt sehr glatt nach folgender Methode: Die verdünnt ätherische Lösung wird mit sehr verdünntem Ammoniak (5 Tropfen auf 1 Liter Wasser) erschöpfend ausgewaschen, wodurch das Mesoporphyrin quantitativ ausgezogen wird. Nach Reinigung über das Natriumsalz liefert es nach zweimaligem Umkrystallisieren reinen Mesoporphyrin V-dimethylester vom Schmelzp. 273° (korr.). Mischschmelzpunkt mit Mesoporphyrin V ergibt keine Depression.

Digitized by Google

Das in Äther verbleibende Tetramethyl-diäthyl-propyl-propion-säure-porphin wird mit HCl extrahiert und eventuell nochmals der Reinigung von Mesoporphyrin unterworfen. Dann wird mit Natriumacetat ausgeflockt und heiß verestert. Es resultiert nach dreimaligem Umkrystallisieren ein in langen, blauviotten Nadeln krystallisierender Ester vom Schmelzp. 237° (korr.). Ausbeute an analysenreinem Material: 1,8 Proc. der Theorie.

5,015 mg Subst.: 14,010 mg CO_2, 3,310 mg H_2O. — 3,295 mg Subst.: 0,294 ccm N (18°, 725 mm). — 4,502 mg Subst.: 1,85 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{42}N_4O_2$ (550,37) Ber.: C 76,31 H 7,69 N 10,18 OCH_3 5,61
Gef.: „ 76,19 „ 7,38 „ 9,99 „ 5,43.

Synthese von 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-propyl-6-propionsäureporphin.

Zur Synthese werden angewandt: 1. das 4,5,3′-Trimethyl-3-äthyl-4′-propionsäure-5′-brom-pyrromethen-bromhydrat[1]) und 2. das 3,5,3′-Trimethyl-4-propyl-4′-äthyl-pyrromethenbromhydrat.

Äquimolekulare Mengen von 3,5-Dimethyl-4-propyl-2-pyrrolaldehyd (10 g) und Opsopyrrol (6,5 g) werden in Alkohol (5 ccm) gelöst und 5 ccm 48-proc. Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Unter schwacher Erwärmung tritt Kondensation zu Methen ein. Ausbeute: etwa 17 g Rohprodukt.

Aus Alkohol umkrystallisiert resultieren orangerote, schillernde Blättchen vom Schmelzp. 211° (korr.).

4,870 mg Subst. (bei 45° im Vakuum getrocknet): 11,140 mg CO_2, 3,540 mg H_2O. — 2,840 mg Subst.: 0,190 ccm N (18°, 726 mm). — 5,655 mg Subst.: 2,36 mg AgBr

$C_{17}H_{25}N_2Br$ (337,12) Ber.: C 60,51 H 7,48 N 8,31 Br 23,71
Gef.: „ 62,39 „ 8,13 „ 7,50 „ 17,76.

1 g Methen wird mit wenig Eisessig angerührt und mit 1 ccm 50-proc. Brom–Eisessiglösung versetzt. Nach Stehen über Nacht wird abgesaugt. Aus Eisessig umkrystalliert, erhält man grünschimmernde, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 208° (korr.). Da die Ausbeute an Porphyrin bei Verwendung des einfach bromierten Methens

[1]) H. Fischer u. Lamatsch, A. 466, 177 (1928).

Digitized by Google

schlecht ist, wurde dieses mit einem weiteren Mol Brom auf siedendem Wasserbad nochmals aufbromiert.

Porphyrinschmelze.

Die Ausbeute an Monocarbonsäure ist bei Verwendung des in der Wärme bromierten Methens relativ gut. Die Schmelze wurde wie oben durchgeführt und aufgearbeitet. Das in besserer Ausbeute abfallende Mesoporphyrin wurde durch Mischschmelzpunkt als Mesoporphyrin II identifiziert (Schmelzp. 230° korr.). Die Ausbeute an Monopropionsäureester beträgt 1,7 Proc. analysenreines Material. Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei 215° (korr.).

4,490 mg Subst.: 12,560 mg CO_2, 3,015 mg H_2O. — 3,255 mg Subst.: 0,314 ccm N (19°, 708 mm). — 5,430 mg Subst.: 2,17 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{42}O_2N_4$ (550,37) Ber.: C 76,31 H 7,69 N 10,18 OCH_3 5,61
Gef.: „ 76,29 „ 7,51 „ 10,50 „ 5,28.

Spektroskopisch stimmen die beiden Propyl-monocarbonsäure-ester mit Mesoporphyrin überein.

Oxydation von Mesorhodin.

½ g reines Mesorhodin wurde in 15 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und auf 30 g Eis gegossen. Dann wurde eine Lösung von 1,07 g Chromtrioxyd in 5 ccm Wasser (20 Proc. Überschuß) während 10 Stunden unter Eiskühlung zugegossen und über Nacht zur Vervollständigung der Oxydation stehengelassen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte in üblicher Weise. Es resultierte in guter Ausbeute *Methyläthylmaleinimid* vom Schmelzp. 63—64°.

Die rohe Hämatinsäure wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Derbe Prismen vom Schmelzp. 114° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt mit synthetischer Hämatinsäure ergab keine Depression.

Mesoporphyrin VI (Paul Rothemund).

3,4'5,5'-Tetramethyl-3',4-dipropionsäure-pyrro-methen-chlorhydrat bzw. -bromhydrat.

1,2 g Kryptopyrrolcarbonsäurealdehyd und 1,0 g Hämopyrrolcarbonsäure wurden in 10 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst, filtriert und in Versuch a) mit 1 ccm konz. Salzsäure, b) mit 1 ccm Bromwasserstoffsäure (48 Proc.) in der Kälte versetzt. Im Falle a) trat nach kurzem Reiben mit dem Glasstab Krystallisation ein, im Falle b) dagegen erst

Digitized by Google

nach längerer Zeit und intensivem Reiben. Ausbeute an Rohprodukt:

a) 1,7 g entsprechend 70 Proc. der Theorie; Schmelzp. 173°,
b) 1,5 g „ 60 „ „ „ „ ; „ 232°.

Beide Methene sind löslich in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Äther, wenig in Wasser, nicht löslich in Petroläther.

Die Analysen beider Methene nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther stimmten nur schlecht auf die Theorie; deshalb wurde mit Methylalkohol-Salzsäure kalt verestert, der Methylalkohol im Vakuum abgedunstet und die erhaltenen Dimethylester mehrmals zur Analyse aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert.

a) Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 169—170°.

3,093 mg Subst.: 7,015 mg CO_2, 2,025 mg H_2O. — 4,838 mg Subst.: 0,301 ccm N (17°, 710 mm). — 3,811 mg Subst.: 1,345 mg AgCl.

$C_{21}H_{29}O_4N_2Cl$ (408,7)	Ber.	C 61,66	H 7,14	N 6,85	Cl 8,69
	Gef.	„ 61,86	„ 7,33	„ 6,83	„ 8,73.

b) Rote Prismen ab 180° Dunkelfärbung und Zersetzung.

4,728 mg Subst.: 9,615 mg CO_2, 2,770 mg H_2O. — 3,543 mg Subst.: 0,200 ccm N (17°, 722 mm). — 5,412 mg Subst.: 2,230 mg AgBr.

$C_{21}H_{29}O_4N_2Br$ (453,1)	Ber.	C 55,62	H 6,45	N 6,18	Br 17,63
	Gef.	„ 55,47	„ 6,56	„ 6,31	„ 17,53.

Molekulare Mengen Kryptopyrrolcarbonsäurealdehyd und Hämopyrrolcarbonsäure-methylester wurden in wenig Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen konz. HCl versetzt. Nach mehrstündigem Stehen tritt eine Krystallisation (Schmelzpunkt 145°) auf. Es zeigen sich zwei deutlich voneinander verschiedene Krystallformen, deren Trennung durch Auslesen gelang: orangegefärbte Nadeln vom Schmelzp. 175° und rubinrote Krystallblöcke vom Schmelzp. 140°. Das Gemisch beider Körper mit Methylalkohol-Salzsäure verestert liefert einheitlich schön gelbe Nadeln vom Schmelzp. 167 bis 170°; Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Dimethylester-Methenchlorhydrat ohne Depression.

3,4'-Dimethyl-3',4-dipropionsäure-5,5'-dibrommethyl-pyrromethenbromhydrat.

0,22 g 3,4',5,5'-Tetramethyl-3',4-dipropionsäure-pyrromethenbromhydrat wurden mit 0,6 ccm Eisessig und 0,16 ccm

Digitized by Google

einer Lösung von Brom in Eisessig (entsprechend 0,16 g Brom = 2 Mol) versetzt. Schwache Erwärmung; nach mehrtägigem Stehen dunkelrote Nadeln, die abgesaugt und mit Eisessig mehrmals kurz gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig Ausbeute 0,17 g vom Schmelzpunkt 191° entsprechend 60 Proc. der Theorie. Löslich in Ameisensäure, Aceton, Chloroform. Zur Analyse wurde mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert.

4,934 mg Subst.: 7,140 mg CO_2, 1,775 mg H_2O. — 3,852 mg Subst.: 0,169 ccm N (20°, 728 mm). — 6,654 mg Subst.: 6,260 mg AgBr.

$C_{19}H_{23}O_4N_2Br_3$ (582,9) Ber. C 39,11 H 3,98 N 4,80 Br 41,13
Gef. „ 39,47 „ 4,02 „ 4,92 „ 40,04.

Aus der Mutterlauge hatte sich nach längerem Stehen eine geringe Menge eines in flachen Tafeln krystallisierenden Bromkörpers abgeschieden. Er zeigte auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig keinen scharfen Schmelzpunkt; ab 150° Dunkelfärbung und Zersetzung.

5,006 mg Subst.: 8,200 mg CO_2, 2,195 mg H_2O. — 4,469 mg Subst.: 0,225 ccm N (19°, 729 mm). — 4,213 mg Subst.: 3,215 mg AgBr.

$C_{19}H_{24}O_4N_2Br_2$ (504,0) Ber. C 45,23 H 4,80 N 5,56 Br 31,71
Gef. „ 44,67 „ 4,91 „ 5,64 „ 32,45.

Synthese des Mesoporphyrins VI mittels Bromwasserstoff–Eisessig.

Der erwähnte Dimethylester des 3,4′,5,5′-Tetramethyl-3′,4-dipropionsäure-pyrromethen-bromhydrats wurde mit 3,3′-diäthyl-4,4′-dimethyl-5,5′-dibrom-pyrromethen-bromhydrat in molekularem Verhältnis gemischt (Gesamtmenge 5,00 g), auf 5 Bombenröhren gleichmäßig verteilt, mit je 20 ccm Bromwasserstoff–Eisessig versetzt und 3 Stunden lang auf 170—180° erhitzt; die Röhreninhalte wurden mit konz. HCl versetzt, mit Wasser bis auf eine Salzsäurekonzentration von etwa 5 Proc. verdünnt und filtriert. Der Rückstand liefert bei der Behandlung mit Eisessig und konz. Salzsäure noch geringe Mengen von Porphyrin. Aus den salzsauren Lösungen wurde das Porphyrin mit Natriumacetat ausgeflockt, nach dem Filtrieren in möglichst wenig verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung durch Zusatz von Natriumhydroxyd auf 5 Proc. NaOH gebracht und nach 12-stündigem Stehen das

Digitized by Google

ausgefällte Natriumsalz des Porphyrins abgesaugt und Filter samt Niederschlag im Trockenschrank bei 80° getrocknet. Das Natriumsalz lieferte nach der Veresterung mit Methylalkohol—Salzsäure 0,17 g Porphyrin-dimethylester vom Schmelzp. 182—185° entsprechend etwa 5 Proc. der Theorie.

Synthese des Mesoporphyrin-dimethylesters VI durch Bernsteinsäureschmelze.

Eine innige Mischung von 3,90 g 3,3′-Diäthyl-4,4′-dimethyl-5,5′-dibrom-pyrromethen-bromhydrat, 3,50 g 3,4′,5,5′-Tetramethyl-3′,4-dipropionsäure-pyrromethen-bromhydrat und 35 g Bernsteinsäure wird in Anteilen von 1—2 g in Reagenzgläsern im Ölbad bei 180—190° eine halbe Stunde lang verschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser mehrmals ausgelaugt und filtriert. Man löst den schwarzen Rückstand in Eisessig kochend, versetzt mit dem halben Volumen konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf etwa 5 Proc. HCl und filtriert. Den dabei verbleibenden Rückstand unterwirft man wiederholt der Behandlung mit Eisessig usw. wie oben. Die Aufarbeitung der salzsauren Lösungen des Porphyrins geschah wie im vorhergehenden Versuch, ebenso die Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure. Der auf diese Weise erhaltene Ester hatte den Schmelzp. 178° und wog 0,45 g (etwa 10 Proc. der Theorie). Zur Analyse wurde mehrmals aus Chloroform—Methylalkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen braunen Stäbchen hatten den Schmelzp. 199°; Ausbeute etwa 0,1 g. Mischschmelzpunkt mit dem Ester des natürlichen Mesoporphyrins 180 bis 181°; Schmelzpunkt des natürlichen Mesoporphyrin-Esters 219—220°. Salzsäurezahl 2,4—2,5.

4,863 mg Subst.: 12,975 mg CO_2, 3,120 mg H_2O. — 5,214 mg Subst. 0,419 ccm N (15°, 719 mm).

$C_{36}H_{42}O_4N_4$ (594,3)	Ber.	C 72,69	H 7,12	N 9,42
	Gef.	„ 72,77	„ 7,18	„ 9,02.

Spektroskopischer Befund:

a) in essigsäurehaltigem Äther:

I. 622,9; II. leichter Schatten 612,0; III. sehr schwach 597,0; IV. 576,9; V. 567,8; VI. 527,0; VII. 494,0; E.-Abs. 424,0.

Reihenfolge der Intensität: VII, I, VI, V, IV, III, II.

Digitized by Google

b) in Pyridin-Äther:

I. 623,4; II. leichter Schatten 614,0; III. sehr schwach 597,6; IV. schwach 576,8; V. 568,2; VI. anfangs wenig verwaschen 527,5; VII. 493,8; E.-Abs. 434,5.

c) in Chloroform:

I. 621,5; II. sehr schwach etwa 592,7; III. anfangs verwaschen 575,9; IV. 567,1; V. 532,2; VI. 499,5; E.-Abs. 435,0.

Eisenkomplexsalz des Mesoporphyrin-VI-dimethylesters. 0,11 g des Porphyrin-dimethylesters werden in Eisessig heiß gelöst, mit einer frisch bereiteten und filtrierten Ferroacetatlösung in Eisessig sowie einigen Krystallen von Natriumchlorid und einem Tropfen konz. Salzsäure versetzt und kurz aufgekocht. Beim Erkalten krystallisiert das Eisensalz in kurzen, fast schwarzen Stäbchen aus, die abgesaugt und mit Eisessig und Äther gewaschen werden. Zur Analyse wurde aus Chloroform und Eisessig, dem etwas Natriumchlorid zugesetzt war, umkrystallisiert und bei 100° konstant getrocknet.

4,158 mg Subst.: 9,545 mg CO_2, 2,295 mg H_2O, 0,491 mg Fe_2O_3. — 3,116 mg Subst.: 0,230 ccm N (19°, 725 mm). — 4,356 mg Subst.: 8,980 mg AgCl.

	$C_{36}H_{40}O_4N_4FeCl$ (683,6)				
Ber.	C 63,20	H 5,90	N 8,19	Fe 8,16	Cl 5,19
Gef.	„ 62,61	„ 6,17	„ 8,23	„ 8,25	„ 5,10.

Spektrum in Pyridin sehr verwaschen und daher schlecht meßbar; Absorption bei etwa 602,0 und 554,0; E.-Abs. etwa 455.

Spektrum in Pyridin + 1 Tropfen Hydrazinhydrat:

I. 547,4; II. 514,8; E.-Abs. 442,5.

Kupferkomplexsalz. 0,05 g des Porphyrin-dimethylesters werden in 10 ccm Eisessig heiße Lösung von Kupferacetat in Eisessig gegeben und kurz gekocht. Sofort tritt Farbumschlag nach Dunkelrot ein und das Kupfersalz krystallisiert beim Erkalten in roten Nadeln aus. Nach Waschen mit Eisessig, 50-proc. Essigsäure, Wasser, Alkohol und Äther wurde aus Pyridin-Äther umkrystallisiert. Schmelzpunkt 210°. Zur Analyse im Vakuum bei 80° getrocknet.

5,361 mg Subst.: 12,965 mg CO_2, 3,285 mg H_2O, 0,646 mg CuO. — 4,170 mg Subst.: 0,310 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{36}H_{40}O_4N_4Cu$ (655,9)	Ber.	C 65,86	H 6,14	N 8,54	Cu 9,70
	Gef.	„ 65,96	„ 6,85	„ 8,30	„ 9,62.

Spektrum in Pyridin:

I. 562,7; II. 528,8; E.-Abs. 432,0.

Spektrum in Pyridin + 1 Tropfen Hydrazinhydrat:

I. 563,1; II. 527,8; E.-Abs. 432,0.

Digitized by Google

Porphyrinversuch zur Erhöhung der Ausbeute.

0,30 g 3,4'-Dimethyl-3',4-dipropionsäure-5,5'-dibrommethyl-pyrromethenbromhydrat und 0,24 g 3,3'-Diäthyl-4,4'-dimethyl-5,5'-dibrompyrromethenbromhydrat wurden mit 2,5 g Bernsteinsäure in zwei Teilen bei 180° im Ölbad zwei Stunden lang verschmolzen und dann wie oben angegeben auf Porphyrinester verarbeitet. Die Ausbeute betrug in diesem Falle 0,04 g Ester vom Schmelzp. 190—192° entsprechend 13 Proc. der Theorie.

Mesoporphyrin VI Chlorhydrat. 0,4 g Ester wurden mit 35 ccm konz. Salzsäure übergossen und bei gelinder Wärme einen Tag stehengelassen. Nach vorsichtigem Einengen der Lösung im Vakuum zeigten sich sehr dünne, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Ausbeute 0,35 g.

Freies Mesoporphyrin VI. Das Chlorhydrat wurde in Eisessig gelöst, mit Äther überschichtet und mit Natriumacetatlösung versetzt. Die ätherische Lösung wurde vorsichtig mit destilliertem Wasser wiederholt durchgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand aus Pyridin-Wasser umkrystallisiert.

4,863 mg Subst.: 12,975 mg CO_2, 3,120 mg H_2O. — 5,214 mg Subst.: 0,419 ccm N (15°, 719 mm).

$C_{34}H_{38}O_4N_4$ (566,3)	Ber.	C 72,05	H 6,76	N 9,89
	Gef.	„ 72,77	„ 7,18	„ 9,02.

Salzsäurezahl des Porphyrins 1,0.

Spektrum in eisessighaltigem Äther:

I. 623,4; II. Schatten etwa 612,0; III. schwach 596,9; IV. Andeutung 587,6; V. 577,1; VI. 568,1; VII. Schatten 559,0; VIII. Andeutung 545,0; IX. 528,0; X. 494,4; E.-Abs. 431,0.

Reihenfolge der Intensität: X, IX, I, VI, V, III, II, VII, IV, VIII.

Eisenkomplexsalz des Mesoporphyrins VI. Dieses wurde auf dieselbe Art wie beim Eisenkomplexsalz des Esters angegeben hergestellt. Es bildet sehr kleine, dunkelblau schillernde Krystalle von würfelähnlicher Form.

5,000 mg Subst.: 11,409 mg CO_2, 2,625 mg H_2O, 0,630 mg Fe_2O_3. — 2,617 mg Subst.: 0,204 ccm N (17°, 719 mm). — 3,551 mg Subst.: 0,760 mg AgCl.

$C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$ (655,6)	Ber.	C 62,23	H 5,54	N 8,54	Fe 8,51	Cl 5,42
	Gef.	„ 62,18	„ 5,90	„ 8,42	„ 8,81	„ 5,30.

Spektrum in Pyridin:

I. 610,5; II. 569,3 . . . 546,2; III. 515,5; E.-Abs. 445.

Reihenfolge der Intensität: III, II, I.

Spektrum in Pyridin + 1 Tropfen Hydrazinhydrat:

I. 547,4; II. 515,1; E.-Abs.: 435.

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Kupferkomplexsalz. 0,02 g Mesoporphyrin VI werden in wenig Pyridin heiß gelöst und eine konz. Lösung von Kupferacetat in Eis-

Digitized by Google

essig heiß zugegeben. Das ausfallende Kupferkomplexsalz ist sehr schlecht krystallisiert. Es wurde zur Analyse zweimal aus Pyridin-Eisessig unter Zusatz von sehr wenig Wasser umkrystallisiert und dadurch in roten Nadeln vom Schmelzp. 314° erhalten.

5,484 mg Subst.: 13,170 mg CO_2, 2,860 mg H_2O, 0,657 mg CuO. — 4,012 mg Subst.: 0,322 ccm N (19°, 725 mm).

$C_{34}H_{36}O_4N_4Cu$ (627,9) Ber. C 64,98 H 5,78 N 8,92 Cu 10,13
Gef. „ 65,50 „ 5,84 „ 8,95 „ 9,57.

Spektrum in Pyridin:

I. Schatten bei etwa 593,8; II. 562,9; III. 525,9; E.-Abs.: 437,5.
Reihenfolge der Intensität: II, III, I.

Spektrum in Pyridin + 1 Tropfen Hydrazinhydrat:

I. 562,5; II. 526,1; E.-Abs.: 432,0.
Reihenfolge der Intensität: I, II.

Spektrum in Chloroform:

I. 562,7; II. 524,0; E.-Abs.: 426,0.
Reihenfolge der Intensität: I, II.

Mesoporphyrin VIII (Ludwig Nüssler).

Mesoporphyrin-dimethylester. Ein Gemisch von 12 g 3,3'-Dimethyl-4,4'-diäthyl-5,5'-dibrom-pyrromethen-bromhydrat 11 g 3,5,4'5'-Tetramethyl-4,3'-dipropionsäure-pyrromethen-bromhydrat und 69 g Bernsteinsäure wird in Portionen zu je 1 g im Ölbad bei 195° eine halbe Stunde geschmolzen. Die Schmelze wird mit heißem Na-acetat-haltigem Wasser aus dem Reagenzglas herausgelöst und abfiltriert. Aus dem Rückstand löst man das Porphyrin durch mehrmaliges Auskochen mit Eisessig heraus. Der Eisessig wird mit viel Äther versetzt und diese Lösung im Scheidetrichter mit Wasser so oft durchgeschüttelt, bis das Waschwasser farblos geworden ist. Hierauf entzieht man dem Äther das Porphyrin mit 3-proc. Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung wird das Porphyrin mit Natriumacetat gefällt, abfiltriert und in sehr verdünntem Ammoniak gelöst. Zu der filtrierten Lösung gibt man so viel festes NaOH, bis in bezug auf dieses die Lösung 6-proc. geworden ist. Nach 12-stündigem Stehen wird das ausgeflockte Natriumsalz des Porphyrins abfiltriert, getrocknet und mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert. Ausbeute an Ester 3,5 g = 22 Proc. der Theorie. Der Ester wurde mehrmals mit Methylalkohol

Digitized by Google

umkrystallisiert, zur Analyse aus Chloroform-Methylalkohol. Man erhält rote Nadeln vom Schmelzp. 181—183° (korr. 184—186°). Der Mischschmelzpunkt mit Mesoporphyrin-dimethylester IX ergab eine Depression von 10°. Zur Analyse wurde bei 90° im Vakuum konstant getrocknet.

4,575 mg Subst.: 12,170 mg CO_2, 2,955 mg H_2O. — 4,170 mg Subst.: 0,363 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{36}H_{42}O_4N_4$	Ber.	C 72,72	H 7,07	N 9,42
	Gef.	„ 72,55	„ 7,22	„ 9,62.

Spektroskopischer Befund:

1. In Äther:

I. 623,5; II. sehr schwacher Schatten etwa 612,4; III. sehr schwach 597,1; IV. 577,5; V. 568,6; VI. 538,8 . . . 533,9—520,8; 527,0 VII. 494,3; E.-Abs. etwa 436.

Reihenfolge der Intensität: VII, VI, I, V, IV, III, II.

2. In Chloroform:

I. 622,0; II. sehr schwach etwa 595,8; III. verwaschen etwa 577,8; IV. 567,8; V. 532,9; VI. 498,0; E.-Abs. etwa 442.

Reihenfolge der Intensität: VI, V, I, IV, III, II.

Eisenkomplexsalz. Der Mesoporphyrin-dimethylester wird in Eisessig gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von Ferroacetat in Eisessig, welche einige Körnchen NaCl und einen Tropfen konz. HCl enthält. Man kocht kurz auf und nach einiger Zeit krystallisiert das Eisensalz in blauschwarzen Nadeln aus. Schmelzp. 223°.

4,405 mg Subst.: 10,200 mg CO_2, 2,465 mg H_2O, 0,480 mg Fe_2O_3 — 4,135 mg Subst.: 0,316 ccm N (18°, 719 mm).

	$C_{36}H_{40}O_4N_4FeCl$				
Ber.	C 63,20	H 5,90	N 8,19	Fe 8,16	Cl 5,19
Gef.	„ 63,15	„ 6,26	„ 8,48	„ 7,62[1])	„ 5,22.

Spektroskopischer Befund:

In Pyridin-Hydrazin:

I. 547,4; II. verwaschen 515,8; E.-Abs. etwa 440.

Kupfersalz. Der Ester wird in Eisessig gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von Kupferacetat in Eisessig und kocht kurz auf. Man erhält das Kupfersalz in Form von zu Büscheln vereinigten roten Nadeln. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert und im Vakuum bei 90° konstant getrocknet. Schmelzp. 206° (korr. 210°) nach vorherigem Sintern.

[1]) hat beim Verbrennen gesprüht.

Digitized by Google

5,200 mg Subst.: 12,475 mg CO_2, 2,935 mg H_2O, 0,622 mg CuO. — 3,855 mg Subst.: 0,304 ccm N (19°, 717 mm).

$C_{36}H_{40}O_4N_4Cu$	Ber.	C 65,85	H 6,14	N 8,54	Cu 9,70
	Gef.	„ 65,43	„ 6,32	„ 8,70	„ 9,76.

Spektroskopischer Befund:

In Pyridin-Hydrazin:

I. 563,8; II. 528,5; E.-Abs. etwa 431.

Mesoporphyrin VIII. Der Mesoporphyrin-dimethylester wird mit einer 5-proc. Lösung von KOH in Methylalkohol $^1/_4$ Stunde auf dem Drahtnetz erhitzt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, filtriert und das Porphyrin unter Zusatz von Eisessig in Äther getrieben. Der mit Wasser mehrmals ausgewaschene Äther wird abgedampft. Das so erhaltene freie Porphyrin wird mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es besitzt die Salzsäurezahl 1. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 85° konstant getrocknet.

4,490 mg Subst.: 11,84 mg CO_2, 2,64 mg H_2O. — 3,675 mg Subst.: 0,323 ccm N (19°, 722 mm).

$O_{34}H_{38}O_4N_4$	Ber.	C 72,05	H 6,76	N 9,89
	Gef.	„ 71,93	„ 6,58	„ 9,76.

Spektroskopischer Befund:

In Eisessig-Äther:

I. 623,9; II. sehr schwacher Schatten, etwa 613,7; III. sehr schwach 597,7; IV. 578,9; V. 569,7; VI. sehr schwacher Schatten, etwa 560,8; VII. 529,5; VIII. 495,4; E.-Abs. etwa 436.

Reihenfolge der Intensität: VIII, VII, I, V, IV, III, II, VI.

Mesohämin VIII. Es wurde analog dem Eisensalz des Porphyrinesters hergestellt. Aus Eisessig umkrystallisiert, erhält man blauschwarze Krystalle in Blättchenform. Trockentemperatur im Vakuum 90°.

4,833 mg Subst.: 11,065 mg CO_2, 2,520 mg H_2O, 0,572 mg Fe_2O_3. — 4,680 mg Subst.: 0,375 ccm N (20°, 722 mm). — 3,344 mg Subst.: 0,685 mg AgCl.

$C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$					
Ber.	C 62,23	H 5,54	N 8,54	Fe 8,51	Cl 5,42
Gef.	„ 62,48	„ 5,83	„ 8,44	„ 8,27	„ 5,06.

Spektroskopischer Befund:

In Pyridin-Hydrazin:

I. 547,4; II. verwaschen 515,8; E.-Abs. etwa 445.

(Abgeschlossen am 2. Dezember 1930.)

Digitized by Google

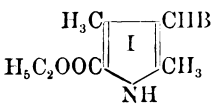
Über ein Bromvinylpyrrol und seine Umsetzungen[1];

von *Hans Fischer* und *Oskar Süs*.

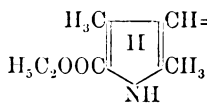
[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 31. Oktober 1930.)

Vor kurzem wurde über die Bildung eines 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-vinyl-chlorpyrrols berichtet, das durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-acrylsäure erhalten war. Zwischenprodukte wurden nicht beobachtet. Anders bei der Einwirkung von Brom. In Schwefelkohlenstoff wurde aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-acrylsäure mit einem Mol Brom ein krystallisierter Bromkörper (I) erhalten:



,



.

Das Brom sitzt labil. Mit Aceton bildet sich Bromaceton, ein Zeichen, wie locker das Brom gebunden ist und mit 60 Proc. Ausbeute entsteht wieder die Acrylsäure. Dasselbe Resultat gab die Behandlung mit Zinkstaub. Ein Teil des Reaktionsproduktes erwies sich als alkali-unlöslich und stark bromhaltig. Eine erhebliche Vermehrung der Ausbeute an diesem Körper konnte durch kurzes Erhitzen des Bromkörpers in Weingeist erreicht werden. Stürmische Gasentwicklung trat ein; das Gas erwies sich als Kohlendioxyd und in schön krystallisiertem Zustand entstand ein Körper $C_{11}H_{14}O_2NBr$ von der Formel II.

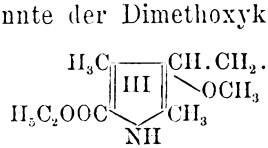
Exakt bewiesen ist die Stellung des Brom-Atoms nicht, aber sie folgt mit einiger Wahrscheinlichkeit aus dem Verhalten der von

[1] IV. Mitteilung über Vorarbeiten zur Ringsynthese von Porphyrinen usw. III. Mitteilung vgl. H. Fischer u. K. Zeile, A. 483, 251 (1930).

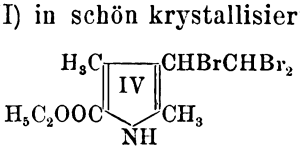
Digitized by Google

Moureu und Dufraisse[1]) studierten Bromierung der Furyl-acrylsäure. Hier wird ein ω-Brom-vinyl-furan erhalten und demgemäß wird auch unserem Körper die analoge Konstitution zukommen. Im Einklang damit steht die außerordentliche Haftfestigkeit des Broms. Im Gegensatz zu den französischen Autoren, die bei der Behandlung mit alkoholischem Kali das Furacetylen erhielten, läßt sich hier in der Pyrrolreihe diese Reaktion nicht durchführen, d. h. es trat entweder Verseifung des α-Carbäthoxyrestes ein oder totale Zerstörung. Dem in der letzten Mitteilung beschriebenen Chlorvinylpyrrol muß die II analoge Konstitution zukommen.

Bei der katalytischen Hydrierung in Äther mit Platinmohr gelang der Austausch des Broms gegen Wasserstoff; gleichzeitig trat aber auch Hydrierung ein, wie der Verbrauch von 2 Mol Wasserstoff bewies. Kryptocarbäthoxypyrrol konnte in quantitativer Ausbeute schön krystallisiert erhalten werden. Mit Hilfe von Silbercyanid, molekularem Silber, Silberoxyd, sowie Kupferpulver in methylalkoholischer Lösung trat Abspaltung von Bromsilber ein und es konnte der Dimethoxykörper (III) in schön krystallisiertem



,



Zustand gewonnen werden, eine Reaktion, die offensichtlich so zustande kommt, daß an die primär gebildete Doppelbindung Anlagerung von Methylalkohol stattfindet und gleichzeitig das labil gewordene Brom gegen Methoxyl ausgetauscht wird. Versuche, die α-ständige Methylgruppe mit Hilfe von Brom oder Sulfurylchlorid abzubauen, haben bis jetzt nicht zum Ziel geführt.

Eigenartig war die Einwirkung von Jodwasserstoff–Eisessig auf den Bromvinylkörper. Hier trat als einziges Reaktionsprodukt *2,4-Dimethylpyrrol* auf in Übereinstimmung mit den analogen Erfahrungen am 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-vinylpyrrol.[2]) Der Bromvinylkörper lagert Brom unter Absättigung der Doppelbindung an unter Bildung

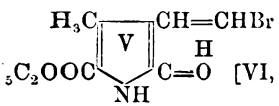
[1]) Bl. **III**, 477 (1926).

[2]) H. Fischer u. B. Walach, B. 58, 2819 (1925); vgl. auch H. Fischer u. K. Zeile, A. 462, 211 (1928).

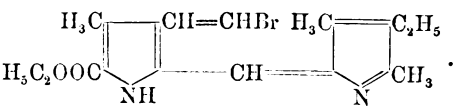
Digitized by Google

eines gut krystallisierten Tribromids, dem wohl nur Formel IV zukommen kann.

Das weitere Ziel war nun das, bei Körper II die Methylgruppe entweder in den Formylrest überzuführen oder abzubauen, um das Bromvinylpyrrol in den Methen- bzw. Porphyrinverband einführen zu können und dies gelang auch mit Hilfe der Sulfurylchlorid-Reaktion in sehr glatter Weise. Bei Verwendung genau molekularer Mengen von Sulfurylchlorid entstehen die drei möglichen α-Methylderivate, Mono-, Di- und Trichlorkörper, sowie der zugehörige Aldehyd (V) und die entsprechende Carbonsäure (VI):



[VI, CO_2H]



VII

Der Mono-chlorkörper erwies sich als nicht sehr reaktionsfreudig und für weitere Umsetzungen kamen vorläufig nur V und VI in Frage. Zur Charakterisierung von V wurde das Phenylhydrazon und das Aldazin gewonnen. Der Aldehyd ließ sich mit Kryptopyrrol zum Methen (VII) kondensieren.

Weitere Umsetzungen dieses Methens waren nicht möglich, weil wie üblich der α-Carbäthoxy-Rest nicht verseifbar ist. Auch Körper II kann nicht direkt zu Methen-Synthesen Verwendung finden, weil wohl die Verseifung zur Carbonsäure gelingt, aber nicht die Decarboxylierung. Deshalb muß der Umweg über den Aldehyd V eingeschlagen werden, in dem der α-Carbäthoxyrest mit alkoholischem Ätznatron glatt zur schön krystallisierenden freien Aldehydsäure verseifbar ist. Der Carbonsäurealdehyd kuppelt mit Kryptopyrrol zu der VII entsprechenden Methencarbonsäure.

Als Zwischenprodukt konnte hier wie sehr häufig bei den Methensynthesen ein hellrosa gefärbter Körper, offenbar das Carbinol, beobachtet werden, das dann erst bei der Behandlung mit HBr in das Methen übergeht. Bis jetzt wurde darauf verzichtet, den Beweis für das Vorhandensein der Carbinole durch Analyse zu erbringen; dies soll bei Gelegenheit nachgeholt werden.

Digitized by Google

Das Methen (VII) krystallisiert gut und ist weiter bromierbar unter Kohlensäureentwicklung.

Das schön krystallisierende bromierte Methen gab bei der Analyse Zahlen (C 34,42, 35,34, H 3,25, 3,59, N 5,02, 4,96, Br 57,31, 53,81), die am ehesten für den Eintritt von zwei Bromatomen an Stelle der 5-Carboxylgruppe bzw. in die 5′-Methylgruppe sprechen. Zahlreiche Versuche, bei denen wir uns der Mitarbeit von Herrn Riedmair erfreuten, lieferten bei seiner Umsetzung mit 5-Brom-4,3′5′-trimethyl-3,4′-diäthylpyrromethen ein *gebromtes Porphyrin.*

Dessen Analysen (C 67,29, H 6,07, Br 12,71) stimmen noch am ehesten auf ein Mono-brom-deutero- oder ein Brom-pyrroätioporphyrin. Damit steht auch im Einklang der spektroskopische Befund und das Resultat der katalytischen Hydrierung; wäre die Bromvinyl-Gruppe bei der Porphyrinsynthese erhalten geblieben, wäre hierbei das Entstehen des Ätioporphyrinspektrums zu erwarten gewesen.

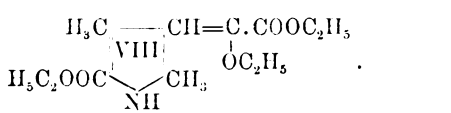
Vorläufig müssen die Versuche, ein Bromvinylporphyrin aufzubauen, als mißlungen angesehen werden, sie sollen aber unter veränderten Bedingungen fortgesetzt werden, um so mehr, als einmal ein krystallisiertes Porphyrin mit einem Streifen im Rot bei 626 mμ beobachtet werden konnte. Die Carbäthoxy-carbonsäure VI ließ sich leicht verseifen zu der freien Dicarbonsäure, die ein in Alkohol schwer lösliches Dinatriumsalz gibt, ebenso einen schön krystallisierten Ester. Im Gegensatz zu den Versuchen beim Ester und bei der Dicarbonsäure gelingt die katalytische Hydrierung des Natriumsalzes glatt, die ungesättigte Seitenkette nimmt zwei Mol Wasserstoff auf und es entsteht *Opsopyrrol-dicarbonsäure*, die leicht in Opsopyrrol übergeführt werden kann im Gegensatz zu den freien Säuren V und VI, die beide nicht decarboxylierbar sind. Auch hier sieht man wieder den Einfluß der ungesättigten Seitenketten auf das Gesamtverhalten der Pyrrole. Offenbar steht dies im Zusammenhang mit der Konjugation der Doppelbindung. Stellt man sich nur die rechte Seite des Pyrrolkerns vor, so hat man im Falle der Opsopyrrol-α-carbonsäure eine Propyliden-essigsäure bzw. Crotonsäure vor sich, beim Vorhandensein der ungesättigten Seitenketten eine ω-Brom-butadien-carbonsäure. Von der dieser Säure nahestehenden Methylisoprendicarbonsäure konnte kein Kohlendioxyd abgespalten werden, wohl aber aus dem

Digitized by Google

Dibromid der Hydroisoprensäure.[1]) Das Verhalten letzterer Säure entspricht dem der Opsopyrrol-α-carbonsäure bzw. der 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-dibrom-3 acrylsäure.

Von Interesse war es nunmehr, im Vergleich zur 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-acrylsäure ihren Ester zu untersuchen, der vor kurzem beschrieben wurde. Er entsteht durch Veresterung der Acrylsäure mit siedendem Äthylalkohol–Chlorwasserstoff und bildet sich auch leicht durch alkalische Kondensation von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrol mit Malonsäure-mono-äthylester unter CO_2-Abspaltung. Hier verläuft die Brom-Addition sehr glatt, das Ester-dibromid entsteht in schön krystallisiertem Zustand, ein Nebenprodukt entstand nicht. Mit Zinkstaub–Eisessig wird wieder der Acrylsäureester zurückgewonnen, während die katalytische Hydrierung zum Ester der carbäthoxylierten Kryptosäure führt. Dieses Verhalten ist wieder völlig analog dem der freien Säure bzw. des Bromvinylkörpers, während die Vinylgruppe im Porphyrinverband unter ähnlichen Bedingungen (Zinkstaub–Eisessig-Reduktion) hydriert wird.[2]) Eine weitere Bromierung des Bromkörpers gelang nicht.

Aus Zimtsäureester-dibromid hat Perkin mit alkoholischem Kali die Phenylpropiolsäure gewonnen. Wir übertrugen die gleiche Reaktion auf das Dibromid des Esters. Neben einer halogenhaltigen Säure, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist, entstand ein gut krystallisierter Körper, der auf Grund der Analyse und der Äthoxylbestimmung ein 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-ω-carbäthoxy-vinylpyrrol sein muß (VIII):



Im Einklang mit ähnlichen Beobachtungen von Nef[3]) beim ω-Bromstyrol wird wohl auch hier intermediär der

[1]) Pauli u. Will, A. **416**, 5 (1918).
[2]) H. Fischer, A. Treibs u. G. Hummel, H. **185**, 50 (1929).
[3]) A. **308**, 270 (1899).

Digitized by Google

Propiolsäureester auftreten, der 1 Mol Äthylalkohol addiert. Mit methylalkoholischem Kali tritt nicht die analoge Reaktion ein, vielmehr Austausch der beiden Bromatome gegen Methoxygruppen, es resultiert 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-(α,β)-dimethoxy-acrylsäureester.

Endlich erwähnen wir noch kurz das Oxydationsergebnis der 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-acrylsäure mit Chromsäure. Hierbei tritt Sprengung an der Doppelbindung ein; es entsteht 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-carbonsäure, wie durch Decarboxylierung zum 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol bewiesen wurde. Es steht dies Resultat im Einklang mit dem Oxydationsergebnis des 2,4-Dimethyl-3-α-methoxy-äthyl-5-carbäthoxypyrrols, das bei energischer Oxydation unter offenbar primärer Methylalkoholabspaltung und Bildung der Vinylgruppe in die eben genannte Carbonsäure übergeht.[1]) Ob die Carboxylgruppe des Rhodoporphyrins einem ähnlichen Prozeß ihre Entstehung verdankt, bleibt dahingestellt.

Versuche.

Einwirkung von Brom auf 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-acrylsäure (I).

Je 5 g Acrylsäure, in der zehnfachen Menge CS_2 suspendiert, wurden allmählich mit einer Lösung von 3,5 g = 1,4 ccm Brom in 5 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Die rotbraune Farbe des Broms verschwindet anfangs sofort, später immer langsamer, wobei fast alles in Lösung geht. Schon nach kurzem Stehen und einigem Reiben erstarrt die Lösung zu einem krystallinen Brei. Nach dreistündigem Stehen wird abfiltriert und der Rückstand einige Male mit Petroläther gewaschen und schließlich zur vollständigen Befreiung von noch anhaftendem Brom auf Ton ausgebreitet. Es resultiert dabei ein schwach rosa gefärbtes Produkt, leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in CS_2 sowie Petroläther. Zur Analyse wurde das Rohprodukt in absolutem Äther gelöst, die ätherische

[1]) H. Fischer u. K. Zeile, A. 462, 211 (1928).

Digitized by Google

Lösung stark eingeengt und langsam mit Petroläther versetzt bis zur beginnenden Krystallisation. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte nicht festgelegt werden. Ausbeute: 5 g Acrylsäure ergaben 8 g Bromkörper. Auf Grund der erhaltenen Bromanalysen muß das in der Hauptsache entstandene Dibromid durch Nebenprodukte verunreinigt sein.

4,123 mg Subst.: 6,110 mg CO_2, 1,750 mg H_2O. — 4,790 mg Subst.: 3,650 mg AgBr. — 11,212 mg Subst.: 8,960 mg AgBr (Rohprodukt).

$C_{12}H_{14}NO_4Br_2$	Ber.	C 36,27	H 3,78	Br 40,30
	Gef.	„ 41,36	„ 4,75	„ 32,42, 34,01.

Je 0,5 g des erhaltenen Bromkörpers wurden in Aceton in der Kälte gelöst. Schon bei einigem Stehen oder schneller bei kurzem Erwärmen am Wasserbad setzte unter Entwicklung von Bromaceton eine lebhafte Reaktion ein und noch in der Wärme schied sich ein rein weißer krystalliner Niederschlag ab, der zu etwa 60 Proc. in Natronlauge löslich war. Die aus der alkalischen Lösung ausgefällte Säure erwies sich nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt als identisch mit der Acrylsäure. Der in Alkalien unlösliche Teil konnte mit dem *ω*-Brom-vinylpyrrol identifiziert werden.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-ω-bromvinylpyrrol (II).

Je 8 g Bromkörper werden in 25 ccm Alkohol in der Kälte gelöst und nach Zugabe von 100 ccm H_2O am lebhaft siedenden Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Sobald sich das zunächst an der Flüssigkeitsoberfläche schwimmende Öl krystallin abzuscheiden beginnt, gibt man nochmals 50 ccm H_2O hinzu und erhitzt noch weitere 10 Minuten. Der ganze Kolbeninhalt wird dann auf Eis gegossen, wobei auch der noch gelöste Anteil des entstandenen Bromvinylpyrrols zur Abscheidung gelangt. Zur weiteren Reinigung wird das nach Abfiltrieren erhaltene Rohprodukt mit verdünnter Sodalösung im Scheidetrichter kräftig durchgeschüttelt und dann mehrmals ausgeäthert. Die filtrierte und nochmals mit Soda und dann mit H_2O gewaschene ätherische Lösung

Digitized by Google

scheidet nach Eindampfen das Bromvinylpyrrol im reinen und schön krystallisierten Zustande ab. Umkrystallisiert aus Äthylalkohol oder Benzol. Stäbchenförmige Prismen vom Schmelzp. 158° unter Zersetzung. Ausbeute 2,5 g.

4,193 mg Subst.: 7,435 mg CO_2, 2,040 mg H_2O. — 4,447 mg Subst.: 0,227 ccm N (21°, 722 mm). — 6,669 mg Subst.: 4,610 mg AgBr.

$C_{11}H_{14}O_2NBr$	Ber.	C 48,53	H 5,14	N 5,11	Br 29,41
	Gef.	„ 48,36	„ 5,44	„ 5,62	„ 29,42.

Umsetzungen des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-bromvinylpyrrols.

a) *Einwirkung von Jodwasserstoff–Eisessig.* 1 g Bromvinylpyrrol wurde mit etwa 30 ccm einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig (D. 1,45) 2 Stunden lang am Wasserbade erhitzt. Das Lösungsmittel wurde nach Zugabe von Phosphoniumjodid bis zur Entfärbung im Vakuum weggedampft und der Rückstand nach Zugabe von Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das übergegangene Öl wurde in Äther aufgenommen und das entstandene *Dimethylpyrrol* als Pikrat gefällt. Schmelzp. 89°; Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des Dimethylpyrrols ergab keine Depression.

b) *Katalytische Hydrierung mit Platinmohr.* Zu der Lösung von 1 g aus Äthylalkohol umkrystallisiertem Bromvinylpyrrol in Äther wurde 0,5 g frisch dargestellter Platinmohr gegeben und bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme geschüttelt. Sie erfolgt anfangs sehr rasch, um gegen Ende immer träger zu werden. Nach Aufnahme von fast genau 2 Mol Wasserstoff (165 ccm) war die Reaktion beendigt. Vom Katalysator wurde abfiltriert und die ätherische Lösung eindunsten gelassen. Der erhaltene, in großen Rauten krystallisierende Körper schmolz bei 94° und konnte durch Mischschmelzpunkt mit *Kryptocarbäthoxypyrrol* als solches identifiziert werden. Ausbeute quantitativ.

4,886 mg Subst.: 12,070 mg CO_2, 3,760 mg H_2O.

$C_{11}H_{17}O_2N$	Ber.	C 67,68	H 8,71	Gef.	C 67,37 H 8,61.

Digitized by Google

c) *Einwirkung von Brom.* Je 3 g des Bromvinylpyrrols wurden in 20 ccm CS_2 aufgeschlämmt und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 1,8 g (1 Mol) Brom in 5 ccm Schwefelkohlenstoff langsam versetzt; die braunrote Farbe des Broms verschwand sofort und das Bromvinylpyrrol ging fast restlos in Lösung. Von gebildeten Schmieren wurde abgegossen und der Schwefelkohlenstoff durch Absaugen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur entfernt. Es hinterblieb ein gut krystallisierter Rückstand, der zur Entfernung färbender Bestandteile einige Male mit CS_2 digeriert und schließlich durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff–Petroläther im analysenreinen Zustande erhalten wurde. Ausbeute etwa 1,3 g. Ein scharfer Schmelzpunkt ist nicht vorhanden.

4,928 mg Subst.: 5,565 mg CO_2, 1,625 mg H_2O. — 12,421 mg Subst.: 15,980 mg AgBr.

$C_{12}H_{17}O_2NBr_3$	Ber.	C 30,56	H 3,24	Br 55,52
	Gef.	„ 30,80	„ 3,69	„ 54,75.

d) *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-α-β-3-dimethoxyäthylpyrrol* (III). Zu der Lösung von 1 g Bromvinylpyrrol in 10 ccm abs. Methylalkohol wurden 1 g Silbercyanid in fein zerriebenem Zustande gegeben und dann 7 Stunden lang im Bombenrohr auf 90—95° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom gebildeten Bromsilber abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuumexsiccator abgesaugt. Der gut krystallisierte Rückstand konnte durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus CH_3OH gereinigt werden. Besser eignet sich zur weiteren Reinigung des erhaltenen Produktes die Sublimation im Vakuum. Zwischen 165 und 170° sublimiert der Körper rückstandslos in schönen, farblosen, rautenförmigen Prismen vom Schmelzp. 112°. Ausbeute 0,5 g.

4,777, 4,240 mg Subst.: 10,695, 9,500 mg CO_2, 3,460, 3,190 mg H_2O. — 2,500 mg Subst.: 0,132 ccm N (18°, 719 mm). — 4,785 mg Subst.: 12,690 mg AgJ (korr.).

	$C_{13}H_{21}O_4N$				
Ber.	C 61,17	H 8,23	N 5,49	OCH_3 24,30	OC_2H_5 17,65
Gef.	„ 61,06, 61,11	„ 8,10, 8,42	„ 5,86	„ 23,15	„ 17,35.

Bei Verwendung von Ag_2O, molekularem Silber sowie

Digitized by Google

Kupferpulver wurde bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes genau so verfahren. Ebenso waren die Mengenverhältnisse die gleichen.

e) *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-ω-vinyläther.* Der Körper wurde in der im vorhergehenden Versuch beschriebenen Weise mit Äthylalkohol an Stelle von Methylalkohol dargestellt. Das Rohprodukt wurde zunächst sublimiert und dann zweimal aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 87°.

5,235 mg Subst.: 12,340 mg CO_2, 3,495 mg H_2O. — 3,165 mg Subst.: 0,184 ccm N (19°, 722 mm). — 4,722 mg Subst.: 8,960 mg AgJ (korr.).

$C_{13}H_{19}O_3N$	Ber. C 65,82	H 8,01	N 5,91	OC_2H_5	37,97
	Gef. „ 65,68	„ 7,68	„ 6,38	„	36,48.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-ω-bromvinylpyrrol.

a) 1 Mol. Je 1 g Pyrrol wurde in etwa 30 ccm abs. Äther aufgeschlämmt und dazu auf einen Guß 0,6 g Sulfurylchlorid gegeben. Eine momentane heftige Reaktion trat nicht ein. Nach Stehen über Nacht wurde vom Ungelösten abfiltriert und die ätherische Lösung im Vakuumexsiccator auf ein kleines Volumen eingeengt, wobei sich der Monochlorkörper in langen weißen Nadeln in fast reinem Zustande abschied. Nach zweimaligem Umkrystallieren aus Äther ergab sich ein Schmelzp. von 168°. Ausbeute 1,2 g.

4,415 mg Subst.: 6,965 mg CO_2, 1,580 mg H_2O. — 7,458 mg Subst.: 7,805 mg AgJ.

$C_{11}H_{13}O_2NClBr$	Ber. C 43,06	H 4,24	Br 26,08	Cl 11,56
	Gef. „ 43,03	„ 4,00	„ 25,45	„ 11,19.

b) 2 Mol. *2-Formyl-4-methyl-5-carbäthoxy-3-bromvinylpyrrol* (V). — Wie oben beschrieben, wurden 2,2 g Bromvinylpyrrol in 70 ccm abs. Äther aufgeschlämmt und die Suspension in 2,2 g Sulfurylchlorid auf einmal zugesetzt. Nach 12stündigem Stehen wurde wie oben die filtrierte ätherische Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Trockene eingedampft. Es hinterblieb ein zwar krystallisierter aber äußerst luftempfindlicher Rückstand,

Digitized by Google

bestehend aus dem Dichlorkörper, der sofort durch Zugabe von wenig C_2H_5OH, dem einige Tropfen H_2O zugesetzt waren, und durch kurzes Erwärmen am Wasserbade zersetzt wurde. Dabei schied sich der Aldehyd schon nach kurzem Reiben in schön krystallisiertem Zustande ab. Für die Analyse wurde er noch dreimal aus C_2H_5OH umkrystallisiert. Schräg abgeschnittene Prismen vom Schmelzp. 140°. Ausbeute 1,3—1,5 g.

4,348 mg Subst.: 7,395 mg CO_2, 1,730 mg H_2O. — 3,741 mg Subst.: 0,167 ccm N (18°, 720 mm). — 5,846 mg Subst.: 7,460 mg AgBr.

$C_{11}H_{12}O_3NBr$	Ber. C 46,16	H 4,20	Br 27,96	N 4,89
	Gef. „ 46,39	„ 4,45	„ 26,94	„ 4,96.

Aldazin. 0,2 g Aldehyd wurden in Eisessig in der Kälte gelöst und die Lösung mit 3 Tropfen Hydrazinhydrat versetzt. Das gebildete Aldazin kam sofort als fein krystalliner, zitronengelber Niederschlag zur Abscheidung. Nach Abfiltrieren und Auswaschen mit H_2O, dann mehrmals mit heißem Alkohol, war das Produkt schon ziemlich rein. Für die Analyse wurde ein Teil in möglichst wenig Pyridin am Wasserbade gelöst und das Aldazin aus der filtrierten Lösung unter Eiskühlung wieder krystallisieren gelassen. Feine Nädelchen vom Schmelzp. 230° (u. Z.)

4,766 mg Subst.: 8,085 mg CO_2, 1,780 mg H_2O. — 3,921 mg Subst.: 0,349 ccm N (19°, 727 mm). — 13,861 mg Subst.: 9,120 mg AgBr.

$C_{22}H_{24}O_4N_4Br_2$	Ber. C 46,47	H 4,22	N 9,81	Br 28,16
	Gef. „ 46,27	„ 4,18	„ 9,95	„ 28,00.

Phenylhydrazon. 0,5 g Aldehyd wurden in möglichst wenig Alkohol in der Wärme gelöst und zu der Lösung etwas mehr als die berechnete Menge frisch destilliertes Phenylhydrazon zugegeben. Die Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingeengt und über Nacht stehen gelassen. Das Phenylhydrazon krystallisierte dabei in schönen, rosettenförmig angeordneten Nädelchen aus. Umkrystallisiert aus wenig CH_3CH. Schmelzp. 142° (u. Z.).

4,675 mg Subst.: 8,110 mg CO_2, 1,720 mg H_2O. — 3,757 mg Subst.: 0,374 ccm N (15°, 720 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_3Br$	Ber. C 54,25	H 4,78	N 11,17
	Gef. „ 54,27	„ 4,72	„ 11,18.

Methenbromhydrat VII.

0,15 g Aldehyd wurden auf dem Uhrglase mit wenig Eisessig gut angefeuchtet und mit 0,2 g Kryptopyrrol innig verrieben und einige Tropfen 48-proc. Bromwasserstoffsäure

Digitized by Google

zugegeben. Dabei ging alles in Lösung und nach kurzer Zeit setzte die Krystallisation des Methenbromhydrates ein. Vom Krystallbrei wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Für die Analyse wurde das Methen aus Eisessig umkrystallisiert. Feine ziegelrote Nädelchen ohne scharfen Schmelzpunkt. Bei 170° beginnt sich die Substanz zu schwärzen, ohne bis zu 300° zu schmelzen.

3,943 mg Subst.: 7,020 mg CO_2, 1,795 mg H_2O. — 6,219 mg Subst.: 4,890 mg AgBr.

$C_{19}H_{24}O_2N_2Br_2$	Ber. C 48,31	H 5,08	Br 33,89
	Gef. „ 48,56	„ 5,09	„ 33,54.

2-Formyl-3-bromvinyl-4-methyl-5-pyrrolcarbonsäure.

1 g Aldehyd wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und zu der Lösung 0,3 g festes Ätznatron gegeben. Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen am Drahtnetze war die Verseifung vollendet und aus der alkoholischen Lösung krystallisierte nach dem Erkalten das gebildete Natriumsalz aus. Nach Abfiltrieren und Auswaschen mit absolutem Alkohol wurde dasselbe in Eiswasser gelöst und durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure aus der Lösung die freie Säure ausgefällt. Für die Analyse wurde mehrmals aus CH_3OH umkrystallisiert. Kleine Nädelchen vom Schmelzp. 238° unter Schwarzfärbung und Zersetzung. Ausbeute: 0,5 g.

4,874 mg Subst.: 7,510 mg CO_2, 1,495 mg H_2O. — 2,787 mg Subst.: 0,138 ccm N (15°, 726 mm). — 9,346 mg Subst.: 6,760 mg AgBr.

$C_9H_8O_3NBr$	Ber. C 41,86	H 3,10	N 5,42	Br 30,99
	Gef. „ 42,02	„ 3,43	„ 5,60	„ 30,78.

Kondensation der Aldehydcarbonsäure mit Kryptopyrrol zum Methen.

Je 2 g Aldehydsäure verreibt man in einem Schälchen mit 2 g Kryptopyrrol und feuchtet mit Eisessig gut durch. Das hellrosa gefärbte Carbinol fällt aus und wird mit einigen Tropfen 48-proc. HBr-Säure in das Methenbromhydrat übergeführt. Das rotbraun gefärbte Methen saugt man ab und wäscht es ein paarmal mit Äther aus. Ausbeute: Aus 8 g Aldehydsäure = 11,5 g Methen.

Digitized by Google

Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert und bei 50° getrocknet. Das Methen krystallisiert in prismatischen Nadeln.

5,106 mg Subst.: 8,615 mg CO_2, 2,010 mg H_2O. — 3,570 mg Subst.: 0,196 ccm N (16°, 721 mm). — 10,755 mg Subst.: 8,73 mg AgBr.

$C_{17}H_{20}O_2N_2Br_2$	Ber.	C 45,96	H 4,51	N 6,29	Br 36,03
	Gef.	„ 46,02	„ 4,40	„ 6,15	„ 34,49.

c) *Einwirkung von 3 Mol Sulfurylchlorid auf das 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-ω-bromvinylpyrrol.* Der Versuch wurde, wie unter a) und b) des Näheren beschrieben, ausgeführt, indem 2,65 g Pyrrol in etwa 80 ccm abs. Äther aufgeschlämmt und unter Eiskühlung allmählich mit 4,0 g (3 Mol) Sulfurylchlorid versetzt wurden. Nach eintägigem Stehen wurde der Äther im Vakuumexsiccator abgesaugt. Der erhaltene syrupöse Rückstand wurde dann vorsichtig mit wenig CH_3OH versetzt und die Lösung kurz bis zum Aufschäumen am Wasserbade erhitzt, wobei unter lebhafter HCl-Entwicklung Zersetzung eintrat. Der gebildete α-Methyl-α'-äthylester der entsprechenden α-α'-Dicarbonsäure schied sich nach kurzem Reiben in schön krystallisiertem Zustand aus der Lösung aus. Umkrystallisiert aus CH_3OH. Längliche glänzende Prismen vom Schmelzp. 131°. Ausbeute 1,5 g.

4,504 mg Subst.: 7,565 mg CO_2, 1,745 mg H_2O. — 4,141 mg Subst.: 0,166 ccm N (18°, 728 mm). — 9,525 mg Subst.: 5,710 mg AgBr.

$C_{12}H_{14}O_4NBr$	Ber.	C 45,57	H 4,43	N 4,43	Br 25,32
	Gef.	„ 45,81	„ 4,34	„ 4,50	„ 25,51.

Der Diäthylester wurde ganz analog dargestellt, nur wurde anstatt Methylalkohol Äthylalkohol für die Zersetzung des Chlorkörpers verwandt. Feine Prismen vom Schmelzp. 115°.

4,989 mg Subst.: 8,660 mg CO_2, 2,270 mg H_2O. — 2,896 mg Subst.: 0,119 ccm N (18°, 712 mm).

$C_{13}H_{16}O_4NBr$	Ber.	C 47,27	H 4,85	N 4,24
	Gef.	„ 47,34	„ 5,09	„ 4,51.

Verseifung des Esters zur Dicarbonsäure.

Je 1,8 g des Methylesters wurden mit einer Lösung von 0,5 g Ätznatron in etwa 15 ccm Alkohol versetzt und eine halbe Stunde bis eine Stunde lang am Drahtnetz erhitzt. In dem Maße, wie die Verseifung fortschreitet, scheidet sich

Digitized by Google

das in Alkohol schwer lösliche Dinatriumsalz ab und nach Verlauf von einer Stunde gesteht die Flüssigkeit zu einem krystallinen Brei. Zur Gewinnung der freien Säure wurde das mit Alkohol mehrmals gewaschene, rein weiße Natriumsalz in Eiswasser gelöst und durch schwaches Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die freie Säure ausgefällt. Umkrystallisiert aus CH_3OH. Kleine viereckige Täfelchen ohne scharfen Schmelzpunkt. Bei 230° beginnt sich die Substanz zu schwärzen und verkohlt langsam ohne zu schmelzen. Ausbeute etwa 1 g.

5,090 mg Subst.: 7,390 mg CO_2, 1,405 mg H_2O. — 2,463 mg Subst.: 0,113 ccm N (18°, 712 mm). — 3,579 mg Subst.: 2,460 mg AgBr.

$C_9H_8O_4NBr$	Ber.	C 39,41	H 2,92	N 5,11	Br 29,20
	Gef.	„ 39,60	„ 3,09	„ 5,04	„ 29,25.

Katalytische Hydrierung der Dicarbonsäure zur 3-Äthyl-4-methyl-2,5-dicarbonsäure.

0,5 g des bei der Verseifung erhaltenen Dinatriumsalzes wurden in destilliertem Wasser gelöst und 0,3 g Platinmohr zugegeben. Nach 7stündigem Schütteln war die Wasserstoffaufnahme nach Verbrauch von 2 Mol beendigt. Die durch den bei der Reaktion frei werdenden Bromwasserstoff teilweise ausgefällte Säure wurde durch Zugabe von verdünnter Natronlauge wieder gelöst und die alkalische Flüssigkeit vom Katalysator abfiltriert. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure konnte die vollkommen halogenfreie 3-Äthyl-4-methyl-2,5-dicarbonsäure in Form von spießigen, zu Bündeln vereinigten Nadeln zur Abscheidung gebracht werden. Schmelzp. 238°; der Misch-Schmelzpunkt mit anderweitig dargestelltem Material ergab keine Depression. Ausbeute quantitativ. Zur weiteren Identifizierung wurde sie durch kurzes Erhitzen auf 240° in Opsopyrrol, kenntlich an seiner tief violetten Ehrlich-Reaktion, sowie der Bildung eines blauen Azofarbstoffes, übergeführt.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-acrylsäureäthylester.

Je 50 g einer durch Umfällen gut gereinigten Acrylsäure werden in etwa 400 ccm abs. Äthylalkohol gelöst

Digitized by Google

und unter Erwärmen am Wasserbade unter Rückflußkühlung ein mäßiger Strom von trockener Chlorwasserstoffsäure eingeleitet. Allmählich tritt unter Violettfärbung vollkommene Lösung der Acrylsäure ein, was nach etwa $1^1/_2$—2 stündigem Einleiten der Fall ist. Nach einigem Stehen in Eis ist der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei gestanden. Vom Niederschlag wird abfiltriert. Aus den Mutterlaugen scheidet sich nach mehrtägigem Stehen eine weitere beträchtliche Menge Ester ab. Zu seiner Reinigung wird im Scheidetrichter mit einer mit Eisstücken beschickten Sodalösung mehrmals durchgeschüttelt, alsdann die Suspension einigemale mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung, den gesamten Ester enthaltend, bis zur Trockene eingedampft. Umkrystallisiert aus Äthylalkohol. Nadeln vom Schmelzp. 134°. Ausbeute 40 g.

4,674 mg Subst.: 10,840 mg CO_2, 3,150 mg H_2O. — 3,406 mg Subst.: 0,538 ccm N (17°, 714 mm).

$C_{14}H_{19}O_4N$	Ber.	C 63,39	H 7,17	N 5,29
	Gef.	„ 63,25	„ 7,48	„ 5,55.

Bei der Darstellung des Esters durch Kondensation von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol mit Malonsäuremonoäthylester wurde genau nach der von H. Fischer und Andersag[1]) angegebenen Methode verfahren.

4 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-aldehyd wurden in Alkohol gelöst und mit 2,2 g frisch dargestelltem Malonsäuremonoäthylester und 2 g frisch destilliertem Anilin 4 Stunden lang am Wasserbade erhitzt. Der nach Verdampfen des Alkohols hinterbliebene syrupöse Rückstand wurde durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Anilins zur Krystallisation gebracht. Der in einer Ausbeute von 2 g erhaltene Ester erwies sich nach Umkrystallisieren aus Äthylalkohol als identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten Produkt. Schmelzp. 134°. Die Mischprobe ergab keine Depression.

---

[1]) A. 450, S. 201 (1926).

Digitized by Google

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-acrylsäure-esterdibromid.

Je 6 g Ester wurden in 30 ccm CS_2 gelöst und langsam unter Eiskühlung eine Lösung von 3,6 g (= 1 Mol) Brom zugegeben. Von gebildeten Schmieren wurde abgegossen und die Lösung durch Absaugen im Exsiccator stark eingeengt, dabei schied sich der größte Teil des Dibromids in schön krystallisiertem Zustande aus. Aus den Mutterlaugen konnte durch Zusatz von Petroläther, in dem es vollkommen unlöslich ist, eine weitere Menge gefällt werden. Für die Analyse wurde das so gewonnene schwach rosa gefärbte Produkt dreimal aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Ausbeute 5,5 g. Feine Nädelchen vom Schmelzp. 121° (u. Z.).

6,040 mg Subst.: 5,300 mg AgBr.
$C_{14}H_{19}O_4NBr_2$ Ber. Br 37,64 Gef. Br 37,35.

Bromabspaltung aus dem Esterdibromid mit Zinkstaub–Eisessig. 2 g Esterdibromid wurden in Eisessig gelöst und allmählich 4 g Zinkstaub zugegeben. Unter anfänglich ziemlich lebhafter Reaktion schlug die Farbe der Lösung von Rotbraun in Hellgelb um. Nach Eintragen des Zinkstaubs wurde noch eine Stunde lang am Wasserbad erhitzt, vom Zinkstaub abfiltriert und die klare, nahezu farblose Lösung auf Eis gegossen, wobei sich das Reaktionsprodukt im rein weißen krystallinen Zustande abschied. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol 133°, Mischschmelzpunkt mit dem Acrylsäure-äthylester ergab keine Depression.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-propionsäurepyrrol-äthylester.

Zu 1 g in absolutem Äther gelösten Acrylsäureesterdibromid wurden 0,5 g Platinmohr gegeben. Nach 24stündigem Schütteln war die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand gekommen und die auf 2 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Die nunmehr fast farblose ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdampfen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur einen krystallisierten Rückstand von Kryptosäureester, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin einen Schmelzpunkt von 73° ergab. Ausbeute etwa 0,5 g.

5,007 mg Subst.: 11,570 mg CO_2, 3,435 mg H_2O. — 2,968 mg Subst.: 0,142 ccm N (20°, 712 mm).

Digitized by Google

$C_{14}H_{21}O_4N$	Ber.	C 62,92	H 7,86	N 5,24
	Gef.	„ 63,03	„ 7,68	„ 5,22.

Einwirkung von äthylalkoholischem Kali auf den Dibrom-acrylsäure-äthylester.

3 g Dibrom-acrylsäure-äthylester wurden allmählich in eine Lösung von 1,2 g (3 Mol) Ätzkali in absolutem Äthylalkohol eingetragen. Sofort setzte eine stürmische Reaktion unter Abscheidung von KBr und Aufhellung der Lösung ein. Die bis zum Sieden heiß gewordene Lösung wurde dann noch 5 Stunden am schwachsiedenden Wasserbade weiter erhitzt und die noch heiße Lösung vom ausgeschiedenen KBr abfiltriert. Der Alkohol wurde dann bei 40—50° im Vakuum verdampft und der teilweise krystallisierte Rückstand mit Eiswasser digeriert, wobei ein kleiner Teil in Lösung ging, während der größere Anteil ungelöst zurückblieb und krystallin erstarrte. Der unlösliche Anteil konnte nach Umkrystallisieren aus Äthylalkohol als gut krystallisierter, bromfreier Körper vom Schmelzp. 136° isoliert werden. Ausbeute: 2,5 g. Auf Grund der Elementaranalyse muß ihm die Konstitution eines 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-ω-carbäthoxy-ω-äthoxy-vinylpyrrols zugesprochen werden. Eine Abspaltung von Äthylalkohol durch Erhitzen im Vakuum bis 170° gelang nicht. Der Körper sublimierte unverändert über.

4,462, 4,507 mg Subst.: 10,170, 10,290 mg CO_2, 3,010, 3,085 mg H_2O. — 2,850, 3,303 mg Subst.: 0,128 (14°, 718 mm), 0,148 (20°, 721 mm) ccm N. — 3,500 mg Subst.: 7,81 mg AgJ (korr.).

	$C_{16}H_{23}O_5N$					
Ber.	C 62,13	H 7,44	N 4,54	OC_2H_5 43,68		
Gef.	„ 62,34, 62,16	„ 7,66, 7,55	„ 5,04, 4,95	„ 42,80.		

Der wasserlösliche Anteil des bei dieser Umsetzung entstandenen Reaktionsproduktes konnte durch Ansäuern mit verdünnter HCl als äußerst unbeständige, stark brombaltige Säure zur Abscheidung gebracht werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus CH_3OH konnte sie rein dargestellt werden, wobei ihre Beständigkeit etwas zunahm. Schmelzp. 196° (unter Zers.). Eine Formel für diese Säure konnte bis jetzt noch nicht gefunden werden.

5,152 mg Subst.: 9,710 mg CO_2, 2,515 mg H_2O. — 4,316 mg Subst.: 0,194 ccm N (19°, 721 mm). — 4,433 mg Subst.: 1,570 mg AgBr.

Gef. C 51,40 H 5,46 N 4,99 Br 15,07.

Digitized by Google

Bei dem parallelen Versuch, nämlich bei der Darstellung des entsprechenden Methoxy- bzw. Dimethoxykörpers durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf das Esterdibromid wurde genau so verfahren wie im vorhergehenden Versuch; auch die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes verlief ähnlich. Das in der Hauptmenge entstandene alkali-unlösliche Produkt konnte durch Umkrystallisieren aus CH_3OH im reinen Zustande erhalten werden. Ausbeute: 2,2—2,5 g. Feine zu Drusen vereinigte Nädelchen vom Schmelzp. 178°.

4,010, 3,723 mg Subst.: 8,640, 8,045 mg CO_2, 2,360, 2,255 mg H_2O. — 3,424 mg Subst.: 0,162 ccm N (17°, 722 mm). — 5,317 mg Subst.: 13,520 mg AgJ.

	$C_{16}H_{25}O_6N$				
Ber.	C 58,71	H 7,64	N 4,28	OC_2H_5 27,52	OCH_3 18,96
Gef.	„ 58,76, 58,93	„ 6,59, 6,78	„ 4,23	„ 24,90	„ 17,52.

Oxydation der 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-acrylsäure.

3 g Acrylsäure wurden in 40 ccm Eisessig aufgeschlämmt und dazu ohne Kühlung allmählich 4,4 g CrO_3 in fein zerriebenem Zustand eingetragen. Nach Stehen über Nacht hatte die Lösung eine tief dunkelgrüne Farbe angenommen und der größte Teil des CrO_3 war in Lösung gegangen. Nach Verdampfen des Eisessigs bei 40—50° im Vakuum wurde der Rückstand mit H_2O aufgenommen und nochmals abdestilliert, der Rückstand abermals mit Wasser aufgenommen und die klare wäßrige Lösung nach der Filtration dreimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde eingedampft und der verbliebene Rückstand über Nacht der Krystallisation überlassen. Die dabei erhaltene Säure erwies sich im Schmelzpunkt (271°) als identisch mit der *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-carbonsäure*; bei der Decarboxylierung entstand *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol.*

Digitized by Google

Beiträge zur Stereochemie organischer Verbindungen. II.[1])
Über die räumliche Anordnung der Atome im Pentaerythritmolekül;

von *Ludwig Orthner* und *Gertrud Freyss.*[2])

Mit 10 Figuren im Text.

[Aus dem Organischen Laboratorium des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 24. Oktober 1930.)

K. Weißenberg[3]) hat auf Grund rein geometrischer Betrachtungen für die räumliche Lagerung von vier gleichen Substituenten um ein Zentralkohlenstoffatom (Molekülsymmetrie C_{4_i}) außer dem klassischen Tetraeder von van't Hoff das Symbol einer tetragonalen Pyramide diskutiert, in deren Spitze das Kohlenstoffatom sitzt, während die Substituenten die vier Basisecken besetzen, eine Möglichkeit, mit der früher schon le Bel rechnete.

Gestützt auf die Ergebnisse einer Röntgenanalyse[4]) des Pentaerythrits $C.(CH_2OH)_4$, glaubte man vor einigen Jahren im Pentaerythritmolekül ein Beispiel für die pyramidale Konfiguration gefunden zu haben. Späterhin hat sich aber gezeigt[5]), daß die Aussagen der Röntgenanalyse auf einer falschen Bestimmung der Krystallklasse des Pentaerythrits aufgebaut waren. Durch die Richtigstellung der Krystallklasse ist für den krystallisierten Pentaerythrit die

[1]) **Abhandlung I:** Zur Raumchemie des dreiwertigen Stickstoffs und von N-Heterocyclen, A. **456**, 225 (1927).

[2]) Die vorliegende Arbeit ist der wesentliche Inhalt der von G. Freyss an der technischen Hochschule Karlsruhe im Januar 1929 vorgelegten Diplomarbeit und der im Mai 1930 vorgelegten Doktor-Dissertation.

[3]) B. **59**, 1526ff. (1926); Z. Kryst. **62**, 12 (1925).

[4]) Z. f. Physik **17**, 301 (1923).

[5]) Eine Zusammenstellung der Literatur findet sich bei H. Mark und G. v. Susich, Z. Kryst. **69**, 105 (1929).

Digitized by Google

tetraedrische Konfiguration so gut wie sichergestellt. Nicht im Widerspruch mit dieser Auffassung steht, wie W. Hückel[1]) erläuterte, das von Estermann für das Pentaerythritmolekül gefundene Dipolmoment.[2]) Es widersprechen ferner der Annahme einer pyramidalen Konfiguration für das Pentaerythritmolekül in Lösung die von Böeseken[3]) und Pfeiffer[4]) erhaltenen Befunde an molekülasymmetrischen Diacetalen des Pentarythrits, sofern Schlußfolgerungen von Pentaerythritderivaten auf die Muttersubstanz selbst zulässig sind.

Dennoch wird wieder in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten die pyramidale Konfiguration des Pentaerythrits und seiner Derivate verfochten, insbesondere, weil die von Ebert und seinen Mitarbeitern bestimmten Krystallklassen der Tetrahalogenhydrine des Pentaerythrits[5]) für das Vorhandensein einer vierzähligen Symmetrieachse und damit für eine ebene Anordnung der Substituenten um das Zentralkohlenstoffatom sprechen. Unserer Meinung nach können aber diese Befunde durch gegenseitige Deformationen der C_{a_4}-Moleküle beim Zusammentreten zum Krystallgitter zwanglos erklärt werden. — Bei dieser Sachlage ist es wünschenswert, neues experimentelles Material zur Entscheidung des räumlichen Baues von C_{a_4}-Verbindungen beizubringen.

Die Darstellung von disubstituierten Pentaerythriten.

Im Molekül des Pentaerythrits sind um ein zentrales Kohlenstoffatom vier (CH_2OH)-Gruppen angeordnet. Wie man aus den Untersuchungen der letzten Jahre weiß, besitzt jede dieser (CH_2OH)-Gruppen ein beträchtliches Dipolmoment, d. h. der Schwerpunkt der positiven und negativen Ladungen fällt nicht zusammen. Die räumliche Einstellung dieser Atomgruppen des Pentaerythrits wird daher

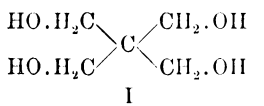
[1]) Z. physik. Chem. B 2, 451 (1929).
[2]) Z. physik. Chem. B 2, 287 (1929).
[3]) B. 61, 787, 1855 (1928); 62, 1310 (1929).
[4]) B. 61, 434 (1928).
[5]) Ebert, Leipziger Vorträge 1929, S. 66; Wagner, Tagung Südwestd. Chemiedozenten 1930, Karlsruhe.

Digitized by Google

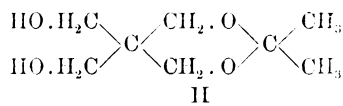
nicht nur durch eine tetraedrische oder pyramidale Anordnung der fünf Kohlenstoffatome vorgezeichnet, sondern auch wesentlich durch die Einwirkung der starken Dipole der (CH_2OH)-Gruppen aufeinander bestimmt sein.

Zu einer Beurteilung der räumlichen Anordnung dieser vier Gruppen im Pentaerythrit-Molekül muß man gelangen können, wenn man zur Vereinfachung der Verhältnisse zwei von ihnen durch Substitution festlegt und dann die räumliche Anordnung der resultierenden Diole studiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind dann zusammen mit der Kenntnis der charakteristischen Eigenschaften von (CH_2OH)-Gruppen auf das Pentaerythritproblem selbst anzuwenden. Es waren daher zunächst die Substitutionsprodukte des Pentaerythrits durch Einführung von z. B. Methyl-, Acetyl- und Benzoylgruppen aufzubauen.

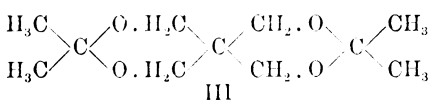
Die partielle Substitution von Hydroxylgruppen in aliphatischen Polyoxyverbindungen (z. B. Kohlenhydraten und mehrwertigen Alkoholen) läßt sich nach E. Fischer[1]) in der Weise durchführen, daß man einen Teil der Hydroxylgruppen durch Acetalisierung mit Aceton abdeckt und dann die noch freien Hydroxylgruppen verestert bzw. veräthert. Durch die Wiederabspaltung der Acetonreste erhält man schließlich die gewünschten, partiell substituierten Produkte.



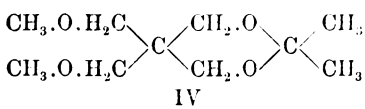
I



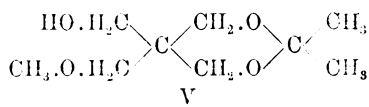
II



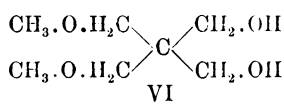
III



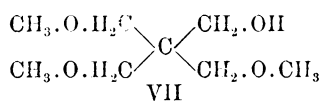
IV



V



VI



VII

[1]) B. **48**, 266 (1915); **49**, 88, 289 (1916); **51**, 321 (1918).

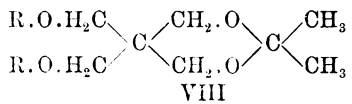
Digitized by Google

Acetonylierung des Pentaerythrits.

Pentaerythrit (I) setzt sich leicht zu Monoaceton-pentaerythrit (II) um. Der Diaceton-pentaerythrit (III) bildet sich aber nur sehr schwer. Dies wird verständlich, wenn man annimmt, daß in der Monoacetonverbindung die beiden noch freien Hydroxylgruppen im Zeitmittel sterisch nicht günstig stehen, so daß die Möglichkeit zur Anheftung des zweiten Acetonrestes nur sehr selten gegeben ist.

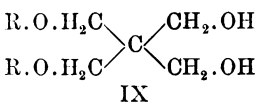
Partielle Methylierung des Pentaerythrits.

Ausgehend von der Monoacetonverbindung wurde die Monoaceton-dimethylverbindung (IV) darzustellen versucht. Die Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali führt aber gleich unter Abspaltung des Acetonrestes zum Dimethyl- (VI) und Trimethyl-pentaerythrit (VII) selbst. Der Umsatz mit Jodmethyl über die Natriumverbindung des Monoaceton-pentaerythrits liefert den Monoaceton-monomethyl-pentaerythrit (V), der sich zum Monomethyl-pentaerythrit aufspalten läßt.



VIII

R = a) CH_3CO—; b) C_6H_5CO—



IX

Partielle Acylierung des Pentaerythrits.

Zur Veresterung zweier Hydroxylgruppen des Pentaerythrits wurde Monoaceton-pentaerythrit benzoyliert bzw. acetyliert (VIIIa, VIIIb).

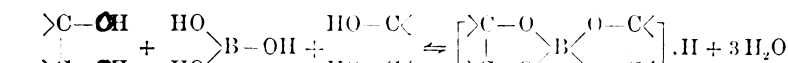
Durch Abspaltung des Acetonrestes erhält man den Diacetyl- bzw. Dibenzoylpentaerythrit (IXa, IXb).

Die räumliche Anordnung der Hydroxylgruppen in Pentaerythritderivaten.

Zur Bestimmung der gegenseitigen Lage von Hydroxylgruppen in Polyoxyverbindungen verfügt man über ver-

Digitized by Google

schiedene Methoden.[1]) Am sorgfältigsten ist wohl der Einfluß von Diolen auf die spezifische Leitfähigkeit von Borsäurelösungen von Böeseken und Mitarbeitern studiert worden. Das Verfahren der genannten Autoren zur konfigurativen Bestimmung von Oxyverbindungen beruht auf der Festlegung des Unterschiedes der spezifischen Leitfähigkeit von Borsäure einerseits, andererseits der zu untersuchenden Diole in Borsäurelösung. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit der Borsäure nur dann eintritt, wenn in den zugefügten Diolen die Hydroxylgruppen „günstig", d. h. räumlich benachbart liegen, so daß sich eine Komplexverbindung[2])



bilden kann, die eine bedeutend stärkere Säure als Borsäure selbst ist.

Von den oben beschriebenen disubstituierten Derivaten des Pentaerythrits wurden nun Monoaceton-pentaerythrit, Dimethyl- und Dibenzoyl-pentaerythrit hinsichtlich ihres Einflusses auf die spezifische Leitfähigkeit der Borsäure untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (vgl. auch experimenteller Teil Seite 150–152).

Konzentration	$\varkappa \cdot 10^6$ ($cm^{-1}\Omega^{-1}$) Monoacetonp. + $^1/_2$ mol. H_3BO_3		$\varkappa \cdot 10^6$ Dimethylpent. + $^1/_2$ mol. H_3BO_3		Dibenzoylpent. + $^1/_2$ mol. H_3BO_3 in Alkohol		$\varkappa \cdot 10^6$ Pentaerythrit + $^1/_2$ mol. H_3BO_3	
	Gef.	Ber.	Gef	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
$^1/_2$ mol.	47,3	47,4	39,7	42,2			604,7	373,5
$^1/_4$ „	42,5	43,5	34,9	37,2	16,6	20,5	345,5	160,2
$^1/_8$ „	34,9	40,0	33,1	35,0	12,3	14,5	212,2	161,1
$^1/_{16}$ „	29,6	35,4	30,3	31,8	10,5	12,1	72,32	124,9
$^1/_{32}$ „	28,6	32,4					80,5	84,6

[1]) Sie beruhen alle auf der Neigung gewisser Polyoxyverbindungen, sich mit Aceton, Borsäure oder Arsonessigsäure unter Ringschluß bzw. Komplexbildung zusammenzuschließen. Literatur: s. Hermans, Ph. Ch. **113**, 338, Anm. 3 (1924); Englund, J. pr. **122**, 121 (1929); **124**, 191 (1930).

[2]) Näheres über den Mechanismus der Bildung des Komplexes: Hermans, Z. a. Ch. **142**, 84 (1925); Böeseken, Rec. **44**, 711 (1930).

Digitized by Google

Man sieht, daß sämtliche untersuchten disubstituierten Pentaerythrite (im Gegensatz zu Pentaerythrit selbst) eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit der Borsäure *nicht* bewirken. Nach den Untersuchungen von Böeseken zeigen nun alle aliphatischen 1,2- sowie 1,3-Diole, gleichgültig, ob das C_2-Atom Wasserstoffatome oder andere Substituenten trägt, keine Leitfähigkeitserhöhung der Borsäure. Man muß daraus schließen, daß im Äthylen- oder Propylenglykol die beiden Hydroxylgruppen sich in einer zur Komplexbildung sterisch ungünstigen, der Transstellung ähnlichen Lage befinden (Fig. 1 und 2). Dies gilt nun ebenso für die untersuchten disubstituierten Pentaerythrite, was noch weiterhin durch die geringe Neigung zur Bildung von Diacetonpentaerythrit aus Monoaceton-pentaerythrit bestätigt wird.

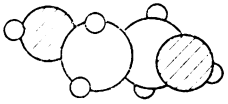


Fig. 1. Äthylenglykol.

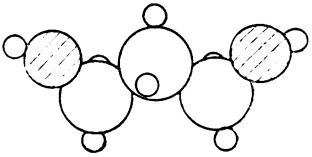


Fig. 2. Propylenglykol.

Die geschilderten Erscheinungen werden verständlich, wenn man die schon oben erwähnte Dipolnatur der in den untersuchten Substanzen vorhandenen Atomgruppen berücksichtigt. Im Äthylen-, wie im Propylenglykol befinden sich jeweils zwei (CH_2OH)-Gruppen mit einem beträchtlichen Dipolmoment. Durch die gegenseitige Abstoßungstendenz der gleichen Pole, besonders der negativen Sauerstoffatome, werden sich die beiden Hydroxyl-Gruppen möglichst weit voneinander entfernt einstellen. Im gleichen Sinne wirkt die wechselseitige Anziehung der verschiedennamigen Pole der beiden Gruppen aufeinander. Ein derartiges Molekül wird nicht ohne weiteres zur Bildung von Borsäurekomplexen befähigt sein. Die gleiche räumliche Anordnung dieser Diole liegt in ihren verdünnt-wäßrigen Lösungen vor, in denen ja die Messungen ausgeführt werden. Die beiden stark polaren Gruppen werden auch hier räumlich auseinandergedrängt, da die Lösungsmittelmoleküle sich an

Digitized by Google

ihnen unter Bildung von Solvathüllen anhäufen, ein Vorgang, der durch zahlreiche Untersuchungen von Solvatations- bzw. Hydratationseffekten an polaren Molekeln gut bekannt ist. Analoge Überlegungen gelten für die disubstituierten Pentaerythrite, deren zwei freie Hydroxylgruppen sich ja in 1,3-Propylenglykolstellung befinden. Dieses Tatsachenmaterial widerspricht der Hypothese der freien Drehbarkeit von Atomgruppen um eine Kohlenstoff–Kohlenstoffbindung, steht aber mit den Ansichten von Debye und Mark und Wierl[1]) über diese Frage im Einklang.

Der räumliche Bau des Pentaerythritmoleküls.

Im Gegensatz zu den genannten Diolen zeigen nun Verbindungen vom Typus des Glycerins eine beträchtliche Erhöhung der Borsäureleitfähigkeit. Auch hier gilt selbstverständlich die oben entwickelte Vorstellung von der Abstoßungs- bzw. Anziehungstendenz der polaren Gruppen. Wie eine Betrachtung an einem Braggschen Kugelmodell[2]) (Fig. 3) ohne weiteres zeigt, werden sich im Glycerin zwei der Hydroxylgruppen in eine für den Ringschluß schon recht günstige Lage einstellen. Es bedarf also nur noch eines geringen Anstoßes (Wärmebewegung der Moleküle, Lösungsmitteleinfluß) zur Bildung der Borsäurekomplexverbindung. Aus den Untersuchungen von Böeseken geht hervor, daß Pentaerythrit selbst eine starke Leitfähigkeitserhöhung der Borsäure hervorruft.

Die Anordnung seiner vier (CH_2OH)-gruppen um das Zentral-Kohlenstoffatom wird man am besten überblicken können, wenn man die für den räumlichen Bau der 1,2- und 1,3-Glykole verantwortlich gemachten Faktoren auch hier berücksichtigt. Nehmen wir zunächst an, daß je zwei in 1,3-Propylenglykol-Stellung befindliche Hydroxylgruppen wie in Fig. 2 sich maximal entfernt voneinander einstellen, so erhalten wir ein Modell für den Pentaerythrit, das an

[1]) Vorträge auf der Tagung der Bunsengesellschaft 1930.

[2]) Vgl. auch K. H. Meyer u. H. Mark: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930.

Digitized by Google

Symmetrieelementen außer einer vierzähligen Drehspiegelachse noch zwei zu ihr parallele, aufeinander senkrecht stehende Symmetrieebenen besitzt. Das Modell (Fig. 4 und 5 Pentaerythrit A) läßt sich folgendermaßen beschreiben:

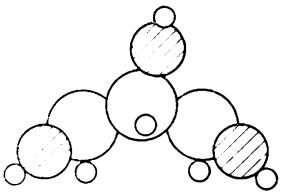


Fig. 3. Glycerin.

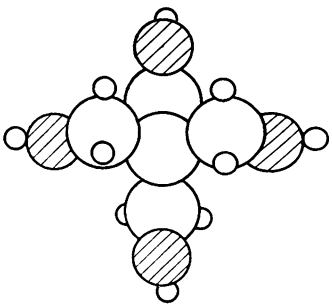


Fig. 4. Pentaerythrit A von oben.

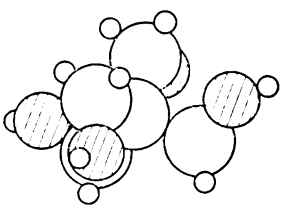


Fig. 5.
Pentaerythrit A perspektivisch.

Fig. 6. Bisphenoid
der Sauerstoffatome in Fig. 5.

Die vier Kohlenstoffatome der (CH_2OH)-Gruppen sind tetraedrisch um das Zentral-Kohlenstoffatom angeordnet. An jedem der vier Kohlenstoffatome befindet sich eine Hydroxylgruppe derart, daß die Valenzlinie (Sauerstoff-Kohlenstoff der CH_2-Gruppe) mit der Valenzlinie (Kohlenstoff der CH_2-Gruppe–Zentral-Kohlenstoffatom) einen Winkel einschließt, der mit großer Sicherheit größer als der Tetraederwinkel ist. Die vier Sauerstoffatome liegen nicht in einer Ebene, sondern das eine Paar der in 1,3-Propylenglykolkonfiguration zueinander stehenden Sauerstoffatome befindet sich in einer Ebene über dem Zentral-Kohlenstoffatom, das andere Paar liegt in einer dazu parallelen Ebene unterhalb des Zentral-Kohlenstoffatoms. Die vier Sauerstoffatome selbst bilden die Ecken eines Bisphenoids (Fig. 6).

Dieses Modell stellt zweifelsohne noch nicht das Pentaerythritmolekül dar, denn die Hydroxylgruppen, die zu den beiden 1,3-Propylenglykolsystemen gehören, beeinflussen einander. Das Molekül strebt einem Zustand geringster Energie zu, in welchem der gegenseitige Einfluß dieser vier Hydroxylgruppen aufeinander ausgeglichen ist. Infolge des starken Dipolmomentes der (CH_2OH)-Gruppen werden sich in dem geschilderten Modell die vier Dipole nach dem Schema einer inneren Kettenassoziation (Ringassoziation) gegeneinander einstellen.

Digitized by Google

Es wird sich jeder negative Pol einer (CH_2OH)-Gruppe nach Möglichkeit in die Nähe eines positiven Pols einer anderen (CH_2OH)-Gruppe begeben, und andererseits wird jeder negative Pol einer Gruppe die Tendenz haben, den negativen Pol einer benachbarten Gruppe abzustoßen. Dieses gegenseitige Abstoßungs- bzw. Anziehungsbestreben der vier Dipole ist durch die tetraedrische Lagerung der Kohlenstoffatome der vier (CH_2OH)-Gruppen um das Zentral-Kohlenstoffatom gewissen Einschränkungen unterworfen.

Man erhält ein Bild für den ausgeglichenen Zustand des Moleküls, wenn man in dem oben geschilderten Modell jede (CH_2OH)-Gruppe um die Verbindungslinie (Zentral-Kohlenstoffatom-Kohlenstoffatom der CH_2-Gruppe) um einen gleichen, kleinen Betrag korrespondierend dreht, womit der Forderung bezüglich der gegenseitigen Beeinflussung der Dipole Genüge geleistet wird (Fig. 7 Pentaerythrit B). Dieses Molekülmodell besitzt als Symmetrieelement nur eine vierzählige Drehspiegelachse. Die fünf Kohlenstoffatome befinden sich wiederum in tetraedrischer Anordnung wie im Modell der Figg. 4 u. 5. Die vier Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen bilden wieder die Ecken eines Bisphenoids, dessen Winkel nun allerdings den Winkeln des Bisphenoids der Figg. 4 u. 5 gegenüber verändert sind. Im Unterschied zu Figg. 4 und 5 ist außerdem das Kohlenstoff-Tetraeder in Fig. 7 gegen das Bisphenoid der Sauerstoffatome gedreht.

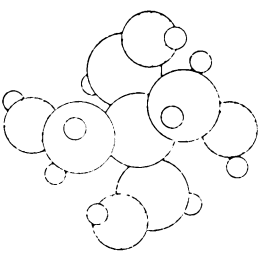


Fig. 7.
Pentaerythrit B von oben.

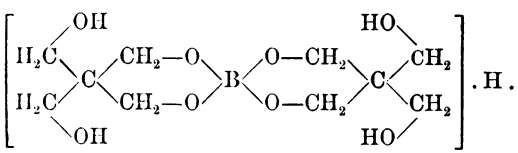
Diese sich zwanglos aus den geschilderten Prinzipien unter Zugrundelegung der Versuchsdaten ergebende Anordnung stellt ein Bild der Atomlagen eines isolierten Pentaerythritmoleküls in Lösung dar. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß es sich hier nur um die relativ häufigste Anordnung im statistischen Gleichgewicht einer Mannigfaltigkeit von Lagen handelt. Unter dem Einfluß der Wärmebewegung und unter dem Einfluß von Lösungsmittelmolekülen werden sich zweifelsohne auch Pentaerythritmoleküle in anderen Zuständen befinden, als der geschilderten Anordnung entspricht. Daraus ergibt sich, daß beim Pentaerythrit Dipolmomente meßbar sein können, obwohl das eben entwickelte Modell für die häufigste Mittellage kein Dipolmoment besitzt; denn wie man sieht, heben sich die vier Dipolmomente bei vektorieller Zusammensetzung auf.

Digitized by Google

Beachtenswert erscheint noch der Hinweis, daß das entworfene Pentaerythritmodell die Symmetrie S_4 besitzt und daß die gleiche Symmetrie nach den Untersuchungen von van Melle und Schurink[1]) dem Pentaerythrit im krystallisierten Zustand zukommt. Diese Autoren geben allerdings keine Erklärung für den inneren Grund der Atomanordnung nach S_4, während wir diese Anordnung ableiten.

Folgerungen.

Unser Modell ist nun imstande, auch die starke Erhöhung der Leitfähigkeit der Borsäure durch Pentaerythrit zu erklären. Man erkennt (Fig. 7), daß die vier freien Hydroxylgruppen sich in einer Stellung befinden, die der für den Ringschluß zur komplexen Borsäure günstigen räumlichen Anordnung schon sehr nahe kommt. Wird in der wäßrigen Lösung, sei es durch die Wärmebewegung oder durch die Konkurrenz der starken Felder der Lösungsmittel-Dipole (Wasser), einer der vier CH_2OH-Dipole aus seiner durch die geschilderte innere Kettenassoziation bedingten Lage herausgedreht, so ist der Anstoß dafür gegeben, daß zwei der Hydroxylgruppen sich räumlich günstig einstellen und mit Borsäure reagieren können. Nach unseren Erkenntnissen an Disubstitutionsprodukten des Pentaerythrits müssen wir annehmen, daß aber dann die beiden noch freien Hydroxylgruppen sich in einer räumlich ungünstigen Stellung befinden, weshalb für die komplexe Pentaerythritborsäure die Zusammensetzung 2 Pentaerythrit: 1 Borsäure zu fordern ist.



Die vier noch freien Hydroxylgruppen werden sich auch hier sterisch ungünstig einstellen, so daß eine Weiterreaktion mit Borsäure sehr unwahrscheinlich ist.

Die Schwierigkeit der Bildung des Diacetonpentaerythrits aus der Monoacetonverbindung und das Unvermögen

[1]) Z. f. Kryst. 69, 1 (1929).

Digitized by Google

der disubstituierten Pentaerythrite zur Bildung von Borsäurekomplexen lassen sich ebenfalls erklären. Nach der Inaktivierung zweier Hydroxylgruppen des Pentaerythrits durch Substitution stellen sich die restlichen Hydroxylgruppen infolge der Abstoßungs- bzw. Anziehungstendenz der Dipole möglichst weit voneinander ein (Lage minimaler potentieller Energie). Eine Modellbetrachtung zeigt wieder ohne weiteres, daß in dieser Lage eine Komplexbildung nicht möglich ist und daß es, wie bei unsubstituierten 1,3-Glykolen, eines großen Energieanstoßes (Aktivierungsenergie) bedürfte, um die Hydroxylgruppen in eine zum Ringschluß sterisch günstige Lage zu bringen.

Da die angestellten Überlegungen völlig zwanglos unter Zugrundelegung des Tetraedermodells durchgeführt wurden, besteht keine Veranlassung, für den Pentaerythrit die Gültigkeit der van't Hoffschen Anschauungen zu verneinen.

Anhang:
Dipolmessungen an Pentaerythritderivaten.

Aus der Größe der Dipolmomente kann man manchmal Rückschlüsse auf die räumliche Konfiguration organischer Moleküle ziehen.

Der freie Pentaerythrit besitzt ein Dipolmoment[1]) (geschätzt $\sim 2 \cdot 10^{-18}$ C. G. S.), d. h. er ist nach außenhin nicht elektrisch neutral. Zur Bestimmung des Dipolmomentes bediente man sich der Molekularstrahlmethode, weil der Pentaerythrit in den bekannten dipollosen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Diese Methode läßt aber über die Größe des Dipolmomentes nur ganz unsichere Aussagen zu, daher sind Schlüsse hinsichtlich der Konfiguration des Pentaerythrits aus diesen Messungen nicht berechtigt. Andere Forscher nahmen auch Messungen an substituierten Pentaerythriten vor. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde von einigen Derivaten des Pentaerythrits das Dipolmoment bestimmt.[2])

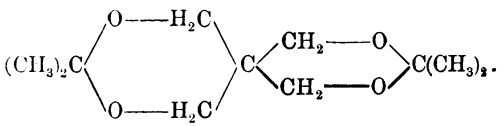
[1]) Estermann, a. a. O.

[2]) Herrn K. L. Wolf, Kiel, der uns seinerzeit die Benutzung seiner Apparatur gestattete, möchten wir für seine beratende Unterstützung den besten Dank zum Ausdruck bringen.

Digitized by Google

Die von Ebert[1]) und Williams[2]) beobachteten positiven Befunde eines Dipolmomentes beim Tetraacetyl-pentaerythrit konnten bestätigt werden. Daraus Schlüsse auf die Konfiguration des Pentaerythrits zu ziehen, ist aber nur *sehr* bedingt zulässig, weil ohne Hilfshypothesen nicht zu übersehen ist, wie die Dipolmomente der einzelnen Acetylgruppen für die Berechnung des Gesamtmomentes einzusetzen sind.[3])

Anders liegen die Verhältnisse beim Diaceton-pentaerythrit, wo durch die beiden Acetonreste alle Hydroxylgruppen festgelegt sind. Das Molekül des Diacetonpentaerythrits ist ein Spiran aus zwei Sechserringen. Unter der allgemein üblichen Annahme, daß der Valenzwinkel am Sauerstoffatom in Ringgebilden gleichgesetzt werden darf dem Tetraederwinkel von etwa 110°, kann man jeden dieser Spiransechsringe mit einem Cyclohexanring vergleichen.



Auf Grund der Anschauungen von Sachse[4]) und Mohr[5]) über den spannungsfreien Aufbau gesättigter Ringsysteme hat man beim Kohlenstoff-Sechsring die Einstellung in eine „Sessel-" und „Wannenform" in Betracht zu ziehen. Das Dipolmoment eines Gesamtmoleküls ergibt sich im allgemeinen mit großer Annäherung aus der vektoriellen Zusammensetzung der Einzelmomente.[6]) Wie eine Modellbetrachtung zeigt, müssen somit der Errechnung des Dipolmomentes von Diacetonpentaerythrit 36 verschiedene Stellungen, die jeweils durch Kombinationen der beiden Ringlagen entstehen können, zugrunde gelegt werden. Der für das resultierende Gesamtmoment ausschlaggebende Teil sind die ätherartig gebundenen Sauerstoffatome. Dem Äthersauerstoff kommt ein mittleres Teilmoment von $1{,}1 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-18}$ zu, wie sich aus der Untersuchung verschiedener Äther[7]) ergibt. Man

[1]) Naturw. **15**. 669 (1927); Ph. Ch. **1**, 94 (1928).
[2]) Physik. Ztschr. **29**, 684 (1938).
[3]) Vgl. hierzu Schleede, Ph. Ch. **3**, 479 (1929); **4**, 207 (1929).
[4]) B. **23**, 1363 (1890). [5]) J. pr. **98**, 315 (1918).
[6]) Vgl. z. B.: Sack, Ergebn. d. Exakten Naturw. **8**, 307 (1929).
[7]) Vgl. Debye, Polare Molekel, Leipzig 1929; ferner R. Sänger, Physik. Ztschr. **31**, 306 (1930).

Digitized by Google

hätte daher für jeden Ring die möglichen Teilmomente für „Sessel-" und „Wannenformen" zu berechnen und daraus das Gesamtmoment zu bestimmen. Selbst wenn angenommen wird, daß aus Symmetriegründen für das resultierende Gesamtmoment die Hälfte der möglichen Kombinationen identisch wird, lassen sich Schlüsse auf die Konfiguration der Diacetonverbindung nur dann ziehen, wenn das Molekül ein von Null nicht sehr verschiedenes Dipolmoment besitzen würde. Beobachtet wurde jedoch der Momentwert $2{,}26 \pm 0{,}07 \cdot 10^{-18}$, weshalb hier keine sicheren Aussagen über die Konfiguration des Moleküls gemacht werden können.

Experimenteller Teil.

Monoaceton-pentaerythrit.[1])

50 g feinst pulverisierter Pentaerythrit werden mit 600 ccm Aceton, 185 ccm Wasser und 23 ccm konz. Salzsäure 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die von nicht gelöstem Pentaerythrit abfiltrierte Lösung wird mit festem Kaliumcarbonat bis zur neutralen Reaktion (Lackmus) versetzt, im Scheidetrichter getrennt, filtriert und das Aceton im Vakuum zu $^7/_8$ abdestilliert. Der noch flüssige Rückstand wird abgegossen; er erstarrt in der Kälte und wird nach dem völligen Trocknen und Pulvern mit siedendem Xylol erschöpfend ausgekocht, wobei unveränderter Pentaerythrit zurückbleibt. Die Monoacetonverbindung krystallisiert aus der Xylollösung in der Kälte fast quantitativ aus. Die Diacetonverbindung bleibt in Lösung.

Die Ausbeute beträgt bis zu 60 Proc. des umgesetzten Pentaerythrits. Das so erhaltene Produkt vom Schmelzp. 128—129° ist für Umsetzungsreaktionen genügend rein.

Diaceton-pentaerythrit.

Um einen möglichst großen Umsatz von Pentaerythrit zu Diacetonpentaerythrit zu erzielen, wurden die Darstellungsbedingungen hinsichtlich Konzentration, Temperatur, Reaktionszeit und Katalysator variiert. Die folgende Arbeitsweise hat sich bewährt:

20 g feinst gepulverter Pentaerythrit werden mit 300 ccm getrocknetem Aceton, das 1 Promille Salzsäuregas enthält, in Gegenwart von 10 g wasserfreiem Kupfersulfat bei 25—30° C auf der Maschine 36—40 Stunden geschüttelt. Das Filtrat wird mit Pottasche neutralisiert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand extrahiert man mit Petroläther die Diacetonverbindung, die

[1]) Rec. **41**, 722 (1922); B. **61**, 116 (1928).

Digitized by Google

bei 115—115,5° schmilzt. Die Ausbeute beträgt 17,5 Proc. der Th.

Die Monoacetonverbindung läßt sich nur schwer zur Diacetonverbindung umsetzen. Unter den Bedingungen, unter denen die Monoacetonverbindung nach der obigen Vorschrift aus Pentaerythrit gewonnen wird, wird die Diacetonverbindung zur Monoacetonverbindung aufgespalten.

Monoaceton-monomethyl-pentaerythrit.

Zu 5 g in heißem Xylol gelöstem Monoaceton-pentaerythrit werden in kleinen Portionen 3 g staubförmig verteiltes Natrium[1]) zugefügt und unter dauerndem lebhaftem mechanischem Rühren 3 Stunden im Sieden erhalten. Es scheidet sich bald die Natriumverbindung aus. Nach dem Erkalten gibt man 10 g Jodmethyl zu und erhitzt unter Rühren wieder 2 Stunden. Von Natriumjodid und nicht umgesetzter Natriumverbindung wird nach dem Erkalten abgesaugt und die Lösung nochmals wie oben mit Natrium, dann mit Jodmethyl behandelt (Reaktionsdauer jeweils eine Stunde weniger). Man filtriert wieder ab und fraktioniert nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum. Bei 12 mm wird neben einem zwischen 110—128° übergehenden Vorlauf das Monomethylprodukt bei 129—130° als Hauptfraktion erhalten. Das in Äther, Chloroform, Xylol und Toluol lösliche, farblose Öl wird zur Analyse noch zweimal im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 43 Proc. der eingesetzten Monoacetonverbindung.

9,913 mg Subst.: 20,49 mg CO_2, 8,36 mg H_2O.[2])

$C_9H_{18}O_4$ (190,14) Ber. C 56,80 H 9,54 Gef. C 56,37 H 9,44.

---

[1]) Im wesentlichen dargestellt nach der Brühlschen Vorschrift [B. 35, 3516 (1902) Anm.]. An Stelle des Natriums kann auch die reaktionsfähigere K—Na-Legierung [Ziegler, B. 56, 1740 (1923)] verwendet werden (2,5 g). Das sorgfältig von Krusten befreite Natrium und Kalium vereinigen sich zur Legierung am besten unter Stickstoffatmosphäre in völlig reinem, siedendem Xylol, wenn das Verhältnis Na : K = 1 : 5 beträgt. Ausbeute an Methyläther 50—55 Proc.

[2]) Die Mikroanalysen wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. W. Führer, Karlsruhe, ausgeführt.

Digitized by Google

Der Umsatz des Monoacetonpentaerythrits kann auch mit Hilfe von Silberoxyd und Jodmethyl bewirkt werden. Zu einer Aufschlämmung von 5 g Monoacetonpentaerythrit in 250 ccm gereinigtem und trocknem Benzol gibt man 10 g frisch bereitetes[1]) Silberoxyd, 12 g Jodmethyl und 0,5 g entwässertes Natriumsulfat. Das Gemisch wird auf dem Wasserbad unter lebhaftem mechanischem Rühren 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Das heiß abgesaugte Filtrat wird über Nacht an kühlem Ort stehen gelassen, dann saugt man von der auskrystallisierten, nicht umgesetzten Monoacetonverbindung ab, dampft das Benzol im Vakuum weg und destilliert das hinterbleibende Öl im Vakuum. Neben einem bei 108—124° 12 mm übergehenden Vorlauf destilliert die Hauptmenge bei 125—129° 12 mm. Der Rückstand destilliert nur teilweise bis zu 160° über (Zersetzung). Ausbeute 70 Proc. der umgesetzten Monoacetonverbindung.

p-Nitrobenzoat: 1 g Monoaceton-monomethyl-pentaerythrit wird in 15 ccm reinem, trocknem Pyridin gelöst. Unter stetem Kühlen in einer Kältemischung fügt man tropfenweise eine Lösung von 1,5 g Nitrobenzoylchlorid in 15 ccm Pyridin zu und bewahrt über Nacht bei 40° auf. Die braunrote Lösung wird dann in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wird mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure und mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Die völlig neutrale Ätherlösung (Indicator) wird mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Lösungsmittels erhält man die bei 90° schmelzende Nitrobenzoylverbindung, die aus heißem Petroläther (70—80°) umkrystallisiert werden kann. Ausbeute 75 Proc.

4,121 mg Subst.: 8,55 mg CO_2; 2,23 mg H_2O.

$C_{16}H_{21}O_7N$ (339,17) Ber. C 56,62 H 6,24 Gef. C 56,59 H 6,05.

Monomethyl-pentaerythrit.

1 g Monoaceton-monomethyl-pentaerythrit wird in 30 ccm 70-proc. Methanol gelöst und mit 1 ccm 2 n-Natronlauge 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die mit Pottasche gesättigte Lösung mit heißem Chloroform extrahiert. Beim Abdunsten des Lösungsmittels krystallisiert die bei 72° schmelzende Monomethylverbindung aus. Sie ist schwer löslich in kaltem Chloroform und fast unlöslich in Petroläther. Ausbeute 60 Proc.

4,083 mg Subst.: 7,20 mg CO_2, 3,38 mg H_2O.

$C_6H_{14}O_4$ (150,11) Ber. C 47,97 H 9,40 Gef. C 48,09 H 9,26.

[1]) Willstätter, B. 41, 2581 (1908); Einhorn, B. 26, 454 (1893).

Digitized by Google

Dimethyl-pentaerythrit.

10 g Monoaceton-pentaerythrit werden in 20 ccm Wasser bei 70° gelöst. Unter Rühren läßt man gleichzeitig 50 ccm Dimethylsulfat und 50 ccm Kalilauge (1:1) zutropfen, wobei die Lösung stets alkalisch bleiben soll (Methylorange). Zum Schluß wird eine halbe Stunde auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird dreimal mit Chloroform extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform verdampft und das hinterbleibende Öl im Vakuum bei 12 mm destilliert. Die bei 103—104° übergehende Hauptfraktion erweist sich auf Grund der Analyse zum größten Teil als *Trimethyl-pentaerythrit.* Die bei 139° übergehende Fraktion ist die Dimethylverbindung. Sie erstarrt bald, ist hygroskopisch, läßt sich aus Petroläther umkrystallisieren und hat einen Schmelzpunkt von 32°.

4,412 mg Subst.: 8,20 mg CO_2, 3,93 mg H_2O.

$C_7H_{16}O_4$ (160,13) Ber. C 51,18 H 9,83 Gef. C 50,69 H 9,96.

Dibenzoat: 1 g Dimethyl-pentaerythrit wird in 15 ccm trocknem Pyridin gelöst und in einer Kältemischung unter Umschütteln tropfenweise mit 1,5 g Benzoylchlorid versetzt. Die festgewordene, braunrot gefärbte Masse läßt man über Nacht bei 40° stehen. Dann wird in Wasser gegossen. Das sich abscheidende Reaktionsprodukt wird abgenutscht, in der Reibschale zerrieben und in Äther gelöst. Die ätherische Lösung wird mehrmals zur Befreiung von Pyridin mit verdünnter Schwefelsäure (2 n) geschüttelt. Mit verdünnter Sodalösung (2 n) wäscht man Benzoesäure heraus und trocknet die jetzt völlig neutrale Ätherlösung (Indicator) mit Natriumsulfat. Beim Verdunsten des Lösungsmittels fällt der Dimethyl-dibenzoyl-pentaerythrit aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther (60—70°) erhält man farblose Krystalle vom Schmelzp. 70°.

4,290 mg Subst.: 10,64 mg CO_2, 2,48 mg H_2O.

$C_{21}H_{24}O_6$ (372,19) Ber. C 67,71 H 6,51 Gef. C 67,64 H 6,39.

Trimethyl-pentaerythrit.

Die bei der Darstellung von Dimethylpentaerythrit gewonnene, bei 103—104°/12 mm übergehende Hauptfraktion stellt den Trimethylpentaerythrit dar. Er ist ein farbloses Öl, das sich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol löst. Ausbeute 20 Proc.

Digitized by Google

4,727 mg Subst.: 9,36 mg CO_2, 4,26 mg H_2O.

$C_8H_{18}O_4$ (178,14) Ber. C 53,89 H 10,18 Gef. C 54,00 H 10,08.

p-Nitrobenzoat: Darstellung analog wie auf S. 145 beschrieben. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Methanol schmilzt der Trimethyl-p-nitrobenzoyl-pentaerythrit bei 53—54°. Ausbeute 70 Proc.

3,809 mg Subst.: 7,63 mg CO_2, 2,22 mg H_2O.

$C_{15}H_{21}O_7N$ (327,17) Ber. C 55,02 H 6,47 Gef. C 54,63 H 6,52.

Monoaceton-dibenzoyl-pentaerythrit.

5 g Monoaceton-pentaerythrit werden in 80 ccm trocknem Pyridin gelöst, in eine Kältemischung gestellt und unter Umschütteln tropfenweise mit 10 g Benzoylchlorid versetzt. Die über Nacht in den Brutschrank (40°) gestellte, braunrot gefärbte Masse wird in Wasser gegossen. Das sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird abgenutscht, in der Reibschale zerrieben und in Chloroform gelöst. Die Chloroformlösung wird zur Entfernung des Pyridins mit verdünnter (2 n) Schwefelsäure, darauf zur Entfernung der Benzoesäure mit verdünnter Sodalösung (2 n) mehrmals gewaschen. Aus dem jetzt neutralen Chloroformauszug wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat das Lösungsmittel verdampft, wobei die Dibenzoylverbindung sich ausscheidet. Sie wird mehrere Male aus heißem Methanol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 110°. Sie ist leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer löslich in Methanol und Petroläther, unlöslich in Wasser. Ausbeute 70 Proc.

4,179 mg Subst.: 10,55 mg CO_2, 2,30 mg H_2O.

$C_{22}H_{24}O_6$ (384,19) Ber. C 68,72 H 6,29 Gef. C 68,85 H 6,16.

Dibenzoyl-pentaerythrit.

5 g Monoaceton-dibenzoyl-pentaerythrit werden in 125 ccm Aceton gelöst, mit 5 ccm 3 n-Salzsäure versetzt und 1 Stunde bei Zimmertemperatur (21° C) stehen gelassen. Nach der Neutralisation mit Kaliumcarbonat wird mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdunstet. Es hinterbleibt ein schön krystalliner Körper, der nach

Digitized by Google

mehrmaligem Umkrystallisieren durch Lösen in Methanol und Ausfällen mit Wasser bei 75° schmilzt. Der Dibenzoyl-pentaerythrit ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer löslich in Äther und fast unlöslich in Wasser und Petroläther. Ausbeute 75 Proc.

3,572 mg Subst: 8,65 mg CO_2, 1,89 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_6$ (344,16) Ber. C 66,25 H 5,86 Gef. C 66,04 H 6,06.

Zur Identifizierung wurde mit Benzoylchlorid umgesetzt: 1 g Dibenzoyl-pentaerythrit wird in 30 ccm reinem, trockenem Pyridin gelöst, in einer Kältemischung abgekühlt und langsam mit 1,5 g Benzoylchlorid versetzt. Nach ungefähr 12stündigem Stehen bei 40° wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Waschen der Ätherlösung mit 2n-Schwefelsäure und 2n-Sodalösung zur Entfernung von Pyridin und Benzoesäure wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgedunstet. Die hinterbleibenden Krystalle lassen sich aus Äther umkrystallisieren und schmelzen bei 94°. Der Mischschmelzpunkt mit der Tetrabenzoylverbindung aus Pentaerythrit zeigt keine Depression.

4,308 mg Subst.: 11,35 mg CO_2; 2,02 mg H_2O.

$C_{33}H_{28}O_8$ (552,22) Ber. C 71,71 H 5,11 Gef. C 71,85 H 5,25.

Tetrabenzoyl-pentaerythrit aus Pentaerythrit: 5 g Pentaerythrit werden in 100 ccm reinem, trockenem Pyridin gelöst, in einer Kältemischung abgekühlt und langsam mit 25 g Benzoylchlorid versetzt. Aufarbeitung wie oben. Die hinterbleibenden Krystalle lassen sich aus Äther umkrystallisieren und zeigen den Schmelzp. 94°. Ausbeute 75 Proc.

Monoaceton-diacetyl-pentaerythrit.

5 g Monoaceton-pentaerythrit werden in 100 ccm Chloroform gelöst, mit 5 g Natriumacetat und 25 g Essigsäureanhydrid versetzt und 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Aus der erkalteten, vom Natriumacetat abfiltrierten Lösung werden im Vakuum Chloroform und Essigsäure abdestilliert. Der noch flüssige Rückstand wird ausgegossen und erstarrt sofort. Nach 1—2maligem Umkrystallisieren aus heißem Petroläther (60—70°) wird die bei 48—49° schmelzende Diacetylverbindung erhalten. Ausbeute 70 Proc.

4,411 mg Subst.: 8,93 mg CO_2; 3,01 mg H_2O.

$C_{12}H_{20}O_6$ (260,16) Ber. C 55,35 H 7,75 Gef. C 55,21 H 7,64.

Digitized by Google

Diacetyl-pentaerythrit.

5 g Monoaceton-diacetyl-pentaerythrit werden mit 75 ccm $^{n}/_{20}$-Salzsäure bei Zimmertemperatur 15 Minuten geschüttelt, wobei fast völlige Lösung eintritt. Nach einstündigem Stehen filtriert man und entfernt durch Schütteln mit Silbercarbonat die Salzsäure. Von Silberchlorid und überschüssigem Silbercarbonat wird abfiltriert, die Lösung durch Schwefelwasserstoff von Silber befreit und im Vakuum eingedampft (nötigenfalls mit Tierkohle schütteln).

Das hinterbleibende Öl wird zur Befreiung von durch vollkommene Verseifung entstandenem Pentaerythrit in Äther aufgenommen und über Nacht in der Kälte stehen gelassen. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum zweimal destilliert.

Bei 0,3 mm geht die Diacetylverbindung bei 159° als dickflüssiges farbloses Öl über. Ausbeute 25 Proc.

6,112 mg Subst.: 11,04 mg CO_2, 4,01 mg H_2O.

$C_9H_{16}O_6$ (220,13) Ber. C 49,06 H 7,33 Gef. C 49,26 H 7,34.

Der Diacetyl-pentaerythrit scheidet beim Stehen Tetraacetyl-pentaerythrit aus, was man auf eine Disproportionierung der Diacetylverbindung zu Tetraacetylverbindung und Pentaerythrit beim Stehen zurückführen muß.

Tetraacetyl-pentaerythrit.

Die in der Literatur[1]) angegebenen Vorschriften zur Darstellung der Tetraacetylverbindung wurden vereinfacht.

50 g feingepulverter Pentaerythrit werden in einem langhalsigen Rundkolben mit 150 g Essigsäureanhydrid und 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur einsetzende äußerst heftige Reaktion wird durch Eintauchen des Kolbens in eine Kältemischung gemäßigt. Sobald völlige Lösung eingetreten ist, wird etwas mehr Natriumacetat zugesetzt als der zugefügten Schwefelsäure entspricht, dann wird in Wasser gegossen; beim Abkühlen krystallisiert die Tetraacetylverbindung aus, die nach Umkrystallisieren aus Petroläther bei 83° schmilzt. Ausbeute 75 Proc.

8,516 mg Subst.: 16,01 mg CO_2; 5,25 mg H_2O.

$C_{13}H_{20}O_8$ (304,16) Ber. C 51,29 H 6,63 Gef. C 51,27 H 6,90.

---

[1]) **A. 265**, 316 (1891); Soc. 87, 860 (1905); Am. Pat. 1583658 (1926).

Digitized by Google

Leitfähigkeitsmessungen an Pentaerythritderivaten.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden bei 25,00° (± 0,01) ausgeführt. Die Eigenkapazität C des Gefäßes betrug 0,1385 $cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}$. Das verwendete Leitfähigkeitswasser hatte die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^5 = 2{,}1$ $cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}$. Bei den im folgenden unter „korrigiert" angeführten Werten ist dieser Betrag jeweils schon berücksichtigt. Die spezifische Leitfähigkeit der $^1/_2$ n-Borsäurelösung betrug $\varkappa \cdot 10^6 = 27{,}9 - 2{,}1 = 25{,}8$ $cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}$.

Monoaceton-pentaerythrit: Die Messungen wurden für $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{16}$ und $^1/_{32}$ mol. Lösungen in Wasser ausgeführt und ergaben als entsprechende, korrigierte Werte der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^5$ in $cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}$: 19,5; 15,6; 12,1; 7,5 und 4,6.

Die Meßwerte der Monoaceton-pentaerythritlösungen in $^1/_2$ n-Borsäure weisen infolge der acetonabspaltenden Wirkung der Säure einen schwachen Gang auf, d. h. die Werte steigen mit zunehmender Meßdauer. Die graphische Extrapolation (Fig. 8) dieser Daten gibt als wahrscheinlichste Anfangswerte für die Konzentrationen $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{16}$ und $^1/_{32}$ mol. der Reihe nach für die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^5$ die folgenden Zahlen in $cm^{-1} \cdot \Omega^{1-1}$: 47,3; 42,5; 34,9; 29,6 und 28,0.

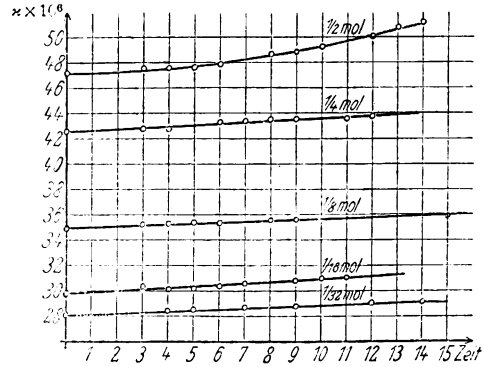


Fig. 8.
Graphische Extrapolation der Leitfähigkeitswerte von Monoacetonpentaerythrit in $^n/_2$-Borsäurelösung.

Weitere Verdünnungen der Monoaceton-pentaerythritlösung zu untersuchen ist zwecklos, da der Wert der letzten Verdünnung praktisch vom Wert für die $^1/_2$ n-Borsäure nicht mehr verschieden ist.

Eine Gegenüberstellung dieser Leitfähigkeitswerte und der additiv aus den Leitfähigkeiten von Borsäure und Monoaceton-pentaerythrit berechneten in der folgenden Tabelle zeigt, daß die spezifische Leitfähigkeit der Mischungen von Borsäure und Monoaceton-pentaerythrit

Digitized by Google

nicht einmal den aus der Summe der Einzelleitfähigkeiten der Komponenten ermittelten Wert erreicht. Es tritt also keine Leitfähigkeitserhöhung der Borsäure auf (vgl. auch Fig. 9, Kurve I).

Konz.	Spez. Leitf. $\varkappa \cdot 10^6$		Differenz
	Gef.	Ber.	
$^1/_2$ mol.	47,3	47,4	− 0,1
$^1/_4$ „	42,5	43,5	− 1,0
$^1/_8$ „	34,9	40,0	− 5,1
$^1/_{16}$ „	29,6	35,4	− 5,8
$^1/_{32}$ „	28,0	32,4	− 4,4

Dimethyl-pentaerythrit. Die Messungen an $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ und $^1/_{16}$ mol. Dimethyl-pentaerythritlösungen in Wasser ergaben die korrigierten Werte 16,3; 9,3; 8,1 und 3,9 $cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}$. Die entsprechenden Werte in $^1/_2$ n-Borsäure waren für $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ und $^1/_{16}$ molare Lösungen 39,7 34,9, 33,1 und 30,3. Wie die untenstehende Tabelle zeigt, erreichen auch hier die Werte der Mischung nicht den Summenwert der Einzelkomponenten. Durch Zusatz des Glykols zur Borsäure tritt also keine Leitfähigkeitserhöhung auf (vgl. Fig. 9, Kurve II).

Konz.	Spez. Leitf. $\varkappa \cdot 10^6$		Differenz
	Gef.	Ber.	
$^1/_2$ mol.	39,7	44,2	− 4,5
$^1/_4$ „	34,9	37,2	− 2,3
$^1/_8$ „	33,1	35,0	− 1,9
$^1/_{16}$ „	30,3	31,8	− 1,5

Dibenzoyl-pentaerythrit. Die Leitfähigkeitsmessungen mußten in 75-proc. Methanol ausgeführt werden, da die Dibenzoylverbindung aus einer $^1/_{256}$ mol. wäßrigen Lösung schon nach kurzem Stehen wieder auskrystallisierte. Obwohl die Absolutwerte der Leitfähigkeit in alkoholischer Lösung selbstverständlich niedriger als in wäßriger Lösung sind, hätte dennoch eine evtl. auftretende Leitfähigkeitserhöhung bemerkt werden müssen. Die spezifische Leitfähigkeit einer $^1/_2$ n-Borsäure in 75-proc. Methanol wurde zu $\varkappa \cdot 10^6 = 4{,}8\ cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ bestimmt. Das 75-proc. Methanol selbst hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $\varkappa \cdot 10^6 = 3{,}6\ cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}$. Die Leitfähigkeitswerte für eine $^1/_4$, $^1/_8$ und $^1/_{16}$ mol. Dibenzoyl-pentaerythritlösung wurden zu = 12,1; 5,75 und 3,75 $cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ gefunden. Die spezifische Leitfähigkeit der Mischung von $^1/_2$ n-Borsäure mit Dibenzoyl-pentaerythrit ergaben sich für $^1/_4$, $^1/_8$ und $^1/_6$ mol. Lösungen zu 16,6; 12,3 und 10,5 $cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}$. Die gefundenen Werte liegen, wie die folgende Tabelle zeigt, auch hier niedriger als die aus den Werten der Einzelkomponenten errechneten

Digitized by Google

Summenzahlen, d. h. es findet keine Leitfähigkeitserhöhung der Borsäure statt (vgl. Fig. 9, Kurve III).

Konz.	Spez. Leitf. $\varkappa \cdot 10^6$		Differenz
	Gef.	Ber.	
$^1/_4$ mol.	16,6	20,5	− 3,9
$^1/_8$ „	12,3	14,5	− 1,8
$^1/_{16}$ „	10,5	12,1	−1,6

In keinem der untersuchten Fälle findet eine Erhöhung der Leitfähigkeit von Borsäure statt. Fig. 9 gibt die Verhältnisse zusammenfassend wieder.

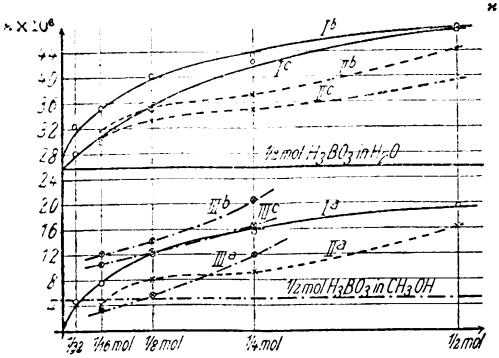


Fig. 9.

Spezifische Leitfähigkeiten von

I. Monoacetonpentaerythrit.
II. Dimethylpentaerythrit.
III. Dibenzoylpentaerythrit
a) Reine Substanz
b) errechneter } Wert der Mischung
c) beobachteter } mit $^n/_2$-Borsäure.

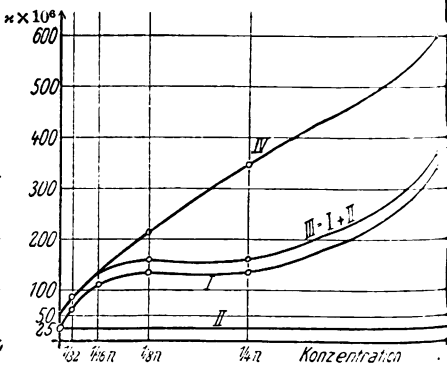


Fig. 10.

I. Spez. Leitfähigkeit von Pentaer thrit in Wasser.
II. Spez. Leitfähigkeit von Pentaer thrit in $^n/_2$-Borsäure.
III. Summe von I und II.
IV. Beobachtete Leitfähigkeit der M schung.

Zum Vergleich mit dem Vorstehenden sind in Fig. 10 die Resultate der Messungen an Pentaerythrit-Borsäure von J. Böeseken und A. v. Rossem[1]) wiedergegeben.

Dipolmessungen an Pentaerythritderivaten.

Die Bestimmung des Dipolmomentes von Tetraacetylpentaerythrit und Diaceton-pentaerythrit erfolgte nach der

[1]) Rec. des trav. Ch. des Pays Bas 30, 402 (1911).

Digitized by Google

Methode der verdünnten Lösungen, wonach die Konzentrationsabhängigkeit von Molekularpolarisation und Molekularrefraktion der zu untersuchenden Substanz in einem dipollosen Lösungsmittel gemessen wird.

Bei 22° C wurden für verschiedene Konzentrationen Dielektrizitätskonstante, Brechungsexponent und Dichte in reinster benzolischer Lösung ermittelt. Die Dielektrizitätskonstante wurde mit der von K. L. Wolf beschriebenen[1]) Apparatur bestimmt, als Meßkondensator diente ein von der P. T. R. geeichter Normalluftkondensator von Spindler-Hoyer. Die Dichtebestimmung erfolgte in einem geeigneten Dilatometer von 25 ccm. Der Brechungsexponent wurde in einem Pulfrich-Refraktometer der Firma Zeiss-Jena ermittelt; die für die C-, F- und D_3-Linie vorgenommenen Ablesungen wurden auf Dispersionspapier auf die Wellenlänge 7700 A extrapoliert. Die Substanzen wurden peinlichst gereinigt; weiteres Umkrystallisieren verursachte keine Änderung der Werte.

Tetraacetyl-pentaerythrit.

Es bedeuten:

c_1 = Molenbruch des gelösten Stoffes,

d_{12} = Dichte der Lösung des Stoffes (1) in einem dipollosen Lösungsmittel (2),

$n_{12\infty}$ = Brechungsexponent der Lösung für unendliche Wellenlängen,

$R_{12\infty}$ = Molekularrefraktion der Lösung für unendliche Wellenlängen,

ε_{12} = Dielektrizitätskonstante der Lösung,

P_{12} = Molekularpolarisation der Lösung,

$P_1 - R_{1\infty}$ = Gesamtpolarisation (P_1)-Verschiebungsanteil (P_v), wobei P_v gleichgesetzt wird der Molarrefraktion für unendliche Wellenlängen, $R_{1\infty}$,

P_{01}' = Wert von $P_1 - R_{1\infty}$ auf unendliche Verdünnung extrapol.

P_{01} = paraelektrischer Anteil der Molekularpolarisation aus P_{01}' durch Subtraktion eines Ultrarotgliedes (15 Proc. von $R_{1\infty}$).

Zur Berechnung des Dipolmomentes μ dient die Debyesche Beziehung $\mu = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{k}{\pi N_L} \cdot P_{01} \cdot T}$, wobei N_L die Loschmidtsche Zahl und k die Bolzmannsche Konstante ist.

Der so bestimmte Wert für das Dipolmoment von Tetraacetyl-pentaerythrit liegt zwischen den von Ebert[2]) (2,6) und Williams[3]) (1,9) gemessenen Werten; der von

[1]) Ph. Ch. B. 2, 39; B. 3, 128 (1929); Zeitschr. f. Physik 31, 229 (1930).

[2]) Ebert, Naturw. 15, 669 (1927); Ph. Ch. B. 1, 94 (1928).

[3]) Williams, Phys. Zeitschrift 29, 687 (1928).

Digitized by Google

Lösung	c_1	d_{12}	$n_{12\infty}$	$R_{12\infty}$	ε_{12}	P_{12}	$P_1 - R_{1\infty}$
I	0,02405	0,9005	1,48662	26,646	2,446	30,158	109,88
II	0,03200	0,9044	1,48538	27,046	2,507	31,526	109,91
II′	0,03194	(0,9033)			2,503		
III	0,04004	0,91096	1,4840	27,355	2,556	32,735	111,14
IV	0,04803	0,91634	1,4832	27,509	2,613	33,670	110,62

$P_{01}' = 109{,}5 \pm 2{,}5$; $R_{1\infty} = 65{,}66$; $P_{01} = 99{,}65 \pm 2{,}5$.

$\mu = 2{,}18 \pm 0{,}03 \times 10^{-18}$ C.G.S.

Ebert beobachtete Momentwert kann als zu hoch angesehen werden.

Diaceton-pentaerythrit.

Da nur relativ wenig Substanz zur Verfügung stand wurde ein Teil der Werte für Dichte und Brechungsexponent aus den entsprechenden Kurven interpoliert. (In der Tabelle durch Klammer kenntlich gemacht.)

Lösung	c_1	d_{12}	$n_{12\infty}$	$R_{12\infty}$	ε_{12}	P_{12}	$P_1 - R_{1\infty}$
I	0,01635	(0,8849)	(1,4882)	26,156	2,403	28,929	116,48
II	0,019988	0,8866	1,48745	26,242	2,4399	29,556	122,51
III	0,02054	(0,8866)	(1,48745)	26,242	2,431	29,458	109,61
IV	0,02493	(0,8885)	1,48696	26,374	2,462	30,048	112,84
V	0,0301	(0,8907)	1,4868	26,534	2,5099	30,90	116,60
VI	0,03251	(0,8918)	1,4865	26,598	2,537	31,352	119,95
VII	0,04009	(0,8949)	1,4856	26,80	2,579	32,215	113,67
VIII	0,04018	0,8949	—	—	2,5795	32,22	—
IX	0,05026	(0,8991)	1,48347	27,022	2,6697	33,802	118,22

$P_{01}' = 115{,}0 \pm 7{,}0$; $R_{1\infty} = 52{,}5$; $P_{01} = 107{,}0 \pm 7{,}0$.

$\mu = 2{,}26 \pm 0{,}07 \cdot 10^{-18}$ C. G. S.

Der Streuung der ε-Werte, vermutlich bedingt durch eine minimale Veränderung der Diacetonverbindung während der Messung, ist durch die große Fehlergrenze Rechnung getragen. Die wirkliche Fehlergrenze ist wahrscheinlich bedeutend enger zu ziehen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der van't Hoff-Stiftung danken wir ergebenst für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Digitized by Google

Zur Morphologie hochmolekularer Stoffe. II. Polyoxymethylenniederschläge aus Lösung;

von *Hans Wolfgang Kohlschütter.*

47. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen.[1])

Mit 1 Figur im Text und 24 Figuren auf 2 Tafeln.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 25. Oktober 1930.)

I.

Es besteht die Aufgabe, zu prüfen, wie weit sich konstitutionschemische und morphologische Erfahrungen an hochmolekularen Stoffen ergänzen können.[2]) Ebenso wie die auffallenden „faserigen" Niederschlagsprodukte von Polyoxymethylen, welche aus *gasförmigem* Medium erhalten wurden[3]), müssen auch die Polyoxymethylenniederschläge aus *Lösungen* in solche Untersuchungen einbezogen werden, obschon Niederschlagsbildungen in flüssigen Medien im allgemeinen komplizierter und unübersichtlicher verlaufen.

Polyoxymethylenniederschläge können durch Einwirkung verschiedener Reagentien auf wäßrige Formaldehydlösung erzeugt werden. Unter ihnen nimmt konzentrierte Schwefelsäure eine bevorzugte Stellung ein; es lag deshalb nahe, zunächst die hierbei zu beobachtenden Erscheinungen unter folgenden vier Gesichtspunkten zu betrachten:

1. Im Rahmen der Chemie der festen hochpolymeren Polyoxymethylene beanspruchen bereits von Auerbach und Barschall[4]) beobachtete und zuletzt von H. Staudinger, R. Signer und O. Schweitzer[5]) wieder beschriebene, gut

[1]) Vgl. die Mitteilungen von H. Staudinger und Mitarbeitern; 46. Mitteilung Z. Koll. **53**, 19 (1930).

[2]) Vgl. die ausführliche Beschreibung dieser Aufgabe in A. **482**, 75 (1930).

[3]) A. **482**, 75 (1930).

[4]) Arbeiten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes **27**, 183 (1907).

[5]) Z. Kr. **70**, 193 (1929), besonders S. 206.

Digitized by Google

ausgebildete *Krystalle von mikroskopischen Dimensionen* besondere Aufmerksamkeit.

H. Staudinger sagt von ihnen: Zu ihrer Darstellung wird konzentrierte Schwefelsäure zu einer hochprocentigen Formaldehydlösung gegeben. Dabei krystallisiert das Polyoxymethylen aus, das auf Grund der chemischen Untersuchungen aus Fadenmolekülen aufgebaut ist. Diese großen Moleküle entstehen nicht primär in Lösung und scheiden sich dann ab, sondern in Lösung befinden sich die Formaldehydmoleküle. Mit der Bindung dieser Formaldehydmoleküle im Krystall tritt in der einen Richtung eine Verknüpfung der Atome durch normale Covalenzen unter Bildung eines langen Moleküls ein. In den beiden dazu senkrechten Richtungen treten diese langen Molekülfäden durch Molekülgitterkräfte in gegenseitige Beziehung.

Das Zitat zeigt, wie verlockend es bei hochmolekularen Stoffen ist, aus konstitutionschemischen Erfahrungen im Gebiet submikroskopischer (molekularer) Dimensionen auf Erscheinungen bzw. Vorgänge im sichtbaren Gebiet und umgekehrt zu extrapolieren. Auch in diesem Spezialfall ist es notwendig, zu untersuchen, ob Schlüsse in so vereinfachender Weise berechtigt sind.[1]) Außerdem müssen vom rein präparativen Standpunkt aus Kenntnisse über die Wachstumsbedingungen dieser Krystalle wertvoll sein, da sie, wenn man sie in genügender Größe zu züchten vermöchte, die für die röntgenographische Konstitutionsaufklärung der hochpolymeren Polyoxymethylene erwünschten Einkrystalle darstellen könnten.

2. Die Einwirkung von $^4/_{10}$ Volumen konz. Schwefelsäure auf konz. methylalkoholfreie Formaldehydlösung führt bei Zimmertemperatur zu den gewöhnlich als „β-Polyoxymethylen“ bezeichneten pulverförmigen Präparaten.[2]) Diese verhalten sich im großen ganzen unmittelbar nach ihrer Darstellung gegenüber verdünnter Natronlauge, die sie durch chemische Reaktion auflöst, wie eine chemisch einheitliche Modifikation von hochpolymerem Polyoxymethylen, für die ein geringer, durch Auswaschen kaum zu entfernender Schwefelsäuregehalt charakteristisch ist. Letzterer ist die

[1]) Vgl. A. 482, 77 (1930).

[2]) Darstellung und Eigenschaften des β-Polyoxymethylens: A. 474, 245 (1929).

Digitized by Google

Ursache dafür, daß bei der trocknen Erhitzung der festen Substanz neben gasförmigem Formaldehyd eine geringe Menge Trioxymethylen und damit (wie die Mitteilung I[1]) zeigte) „faserige" Sublimationsprodukte von Polyoxymethylen entstehen. Aber gerade die Benutzung des β-Polyoxymethylens als Ausgangsprodukt zur Darstellung von Polyoxymethylenfasern durch Sublimation lehrte, wie schwer es hielt, β-Polyoxymethylenpräparate mit allen ihren Eigenschaften genau zu reproduzieren: denn die Art der Faserbildung hatte sich als ein sehr empfindliches Kennzeichen für geringe Veränderungen im Ausgangspräparat erwiesen: Alter, Trocknungsgrad und Schwankungen in dem an sich schon geringen Schwefelsäuregehalt waren von besonderem Einfluß. Es kam deshalb im Anschluß an die Faseruntersuchung darauf an, mit morphologischen Mitteln nach feineren Gründen für die *Ungleichwertigkeit der β-Präparate* zu suchen, als analytische Methoden sie aufdecken konnten.

3. Die Vorschriften zur Darstellung von α- und β-Polyoxymethylenpräparaten lauten sehr ähnlich.[2]) Im einen Fall wird konz. methylalkoholfreie Formaldehydlösung mit $^1/_{10}$, im andern Fall mit $^4/_{10}$ ihres Volumens konz. Schwefelsäure vermengt; die dadurch bedingten Unterschiede der Fällungsprodukte beziehen sich z. B. auf ihren Schwefelsäuregehalt, ihre Verdampfbarkeit und die Art ihrer Sublimierbarkeit; beide Produkte werden von Natronlauge angegriffen und aufgelöst. Wird dagegen Schwefelsäure einer methylalkoholhaltigen Formaldehydlösung beigemengt, dann erhält man Niederschlagsprodukte, die wegen ihrer chemischen Uneinheitlichkeit als $\beta + \gamma$-Polyoxymethylen beschrieben werden[3]): denn bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge bleibt ein Rückstand, der zum Unterschied von α- und β-Polyoxymethylen gegen ammoniakalische Silbernitratlösung beständig ist, der neben Spuren von Schwefelsäure 96 bis 98 Proc. Formaldehyd und Methylalkohol enthält, sog. γ-Polyoxymethylen.

[1]) **A. 482**, 75 (1930).

[2]) α-Polyoxymethylen: **A. 474**, 243 (1929); β-Polyoxymethylen: **A. 474**, 245 (1929). [3]) $\beta + \gamma$-Polyoxymethylen: **A. 474**, 220 ff. (1929).

Digitized by Google

Die genaue chemische Identifizierung dieser Polyoxymethylenpräparate, die sich nach den Untersuchungen von H. Staudinger und seinen Mitarbeitern wie Gemische polymerhomologer Polyoxymethylendihydrate (α), Schwefelsäureester dieser Hydrate (β)[1]), oder Polyoxymethylendimethyläther (γ) verhalten, begegnet insofern gewissen Schwierigkeiten, als es sich hier um Stoffe handelt, die zunächst nur im festen Zustande zugänglich sind. Es war deshalb erwünscht, auch hier einmal von der Seite der sichtbaren Erscheinungsformen auszugehen und *morphologische Beziehungen zwischen den drei Niederschlagsarten* aufzusuchen.

4. Abgesehen von der speziellen Chemie der Polyoxymethylene bieten die Aggregationsformen dieser Stoffe eine günstige Gelegenheit, die allgemeinen Erfahrungen über *Formbildungsvorgänge bei hochmolekularen Stoffen* zu bereichern, weil das unter allen Umständen wirksame hohe Krystallisationsvermögen der Polyoxymethylene, welches sich in den Röntgendiagrammen *aller* Präparate verrät, bei der Aggregation immer verhältnismäßig rasch aus dem Gebiet submikroskopischer in das mikroskopischer Erscheinungen führt.

Aus diesen vier Gründen wurden Polyoxymethylenniederschläge unter systematisch variierten Fällungsbedingungen dargestellt, ihre Entstehung und Ausbildungsweise nach Möglichkeit registriert und mit ihren chemischen Eigenschaften (Verhalten zu Natronlauge, zu ammoniakalischer Silbernitratlösung, bei der Sublimation usw.) in Beziehung gebracht. Von den zahlreichen, durch Serienversuche gesicherten Beobachtungen werden hier nur solche mitgeteilt, die sich mit *Mikrophotographien* leicht beschreiben und belegen lassen.

II. Experimentelles.

Paraformaldehyd wurde durch ganz kurzes Aufkochen in destilliertem Wasser gelöst, die Lösung von einem geringen schleimigen Rückstand abfiltriert und nach dem Erkalten auf die Dichte 1,086 (bei 19°) gebracht; sie blieb im geschlossenen Gefäß lange Zeit unverändert.

[1]) Vgl. A 474, 246 Anmerkung 1 (1929) und Ph. Ch. **126**, 431 (1927).

Digitized by Google

klar. Bei jedem Fällungsversuch floß konzentrierte Schwefelsäure zu je 50 ccm der Formaldehydlösung so rasch, daß sich eine konstante Mischungstemperatur von 40° einstellte; durchgreifende Rührung sorgte für sofortige Verteilung der eintropfenden Säure; auf diese Weise wurde erreicht, daß die eigentliche Ausscheidung des Polyoxymethylens auch bei großem Schwefelsäurezusatz immer erst nach der vollendeten Mischung einsetzte, die Ausbildung des Niederschages also bei konstantem Mischungsverhältnis erfolgte. Nach dem Zusatz der Säure wurde die Temperatur der Mischung (Abscheidungstemperatur) verschieden festgelegt.

Bei dieser Anordnung konnten folgende Faktoren variiert und in ihrem Einfluß auf die Abscheidungsformen studiert werden: 1. die Menge der zugesetzten Schwefelsäure; 2. die Abscheidungstemperatur; 3. die Konzentration der Formaldehydlösung; 4. Zusätze: z. B. Methylalkohol; 5. das fällende Reagens: H_2SO_4, H_3PO_4, HCl.

Bei der Fällung mit Schwefelsäure wurden $^{10}/_{10}$, $^{7}/_{10}$, $^{5}/_{10}$, $^{4}/_{10}$, $^{3}/_{10}$, $^{1}/_{10}$ Volumen Säure zur Formaldehydlösung zugesetzt, bei dem Zusatz von wenig mehr als $^{1}/_{10}$ Vol. Schwefelsäure blieb die Fällung meistens aus; bei geringer Verdünnung der Formaldehydlösung nahm die Ausbeute fester Reaktionsprodukte rasch ab.

Die erhaltenen Niederschläge werden im folgenden entsprechend dem Schwefelsäurezusatz von $^{10}/_{10}$, $^{7}/_{10}$ usw. Volumen der Formaldehydlösung als „$^{10}/_{10}$-Fällung, $^{7}/_{10}$-Fällung usw." bezeichnet. Sie wurden einerseits unter der Mutterlauge, anderseits im ausgewaschenen und trockenen Zustand, unmittelbar nach der Darstellung und nach 3 bis 4 Monaten untersucht.

Einfluß der Schwefelsäure-Konzentration.

a) $^{10}/_{10}$-*Fällung*: Etwa $^{1}/_{2}$ Stunde nach dem Zumischen der Säure setzte in der Lösung Trübung ein. Nach einigen Stunden war sehr oft die gesamte Flüssigkeit gelartig erstarrt oder es hatte sich ein schleimiger Niederschlag gebildet, der in der Lösung schwebte und sich nicht absetzte. Die hierher gehörenden Erscheinungen waren empfindlich vom Mischungsverhältnis Säure-Formaldehydlösung abhängig.

Die Niederschläge bestanden durchweg aus diskreten Einzelteilchen von auffallend gleichmäßiger Größe; es kamen in einem und demselben Niederschlag fast nie Zwischengrößen von kleineren zu größeren Teilchen vor.

Bild 1 (275fach)[1]: Runde, außerordentlich dünne, durchsichtige

[1]) Die der Bildnummer in Klammern beigesetzten Zahlen bedeuten die lineare Vergrößerung.

Digitized by Google

Scheiben, die eine Neigung zu gesetzmäßiger Verzwillingung besitzen (Pfeil!). Der Brechungsindex der Teilchen ist fast derselbe wie derjenige der Lösung.

Bild 2 (257fach): Bei kaum verringerter Schwefelsäurekonzentration enthielt der Niederschlag durchsichtige, aber sechseckig begrenzte Blättchen, die z. T. erkennen ließen, daß sie durch *Ineinanderfließen* miteinander verwachsen waren. Sie hatten eine gleichmäßige Dicke, die an den seitwärts gesehenen Objekten (Pfeil!) zu erkennen ist.

Wurde die Niederschlagsbildung vom Auftreten der ersten Trübung der Lösung an mikroskopisch verfolgt, dann zeigten die *sechseckigen* Täfelchen ein regelmäßiges Größenwachstum mit Parallelverschiebung der Kanten; sie hatten von Anfang an die scharfe Begrenzung und wuchsen langsam bis zu der aus dem Bild 2 ersichtlichen Größe, nicht weiter. Die *runden* Scheiben dagegen erschienen, sobald man sie beobachten konnte, fast immer schon in ihrer endgültigen Größe; der Fortschritt ihres Wachstums war dann im allgemeinen gering; es vermehrte sich mit der Zeit lediglich ihre Zahl. Mit der Zeit nahm die Zwillingsbildung in Winkeln von 90 und 60° überhand, zuletzt lagerten sich alle Einzelteilchen rosettenartig zu größeren Klumpen zusammen.

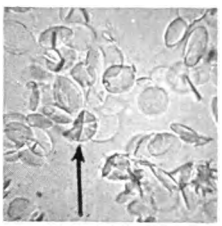
Das kalte Waschwasser des Niederschlages konnte mehr und weniger rasch schwefelsäurefrei erhalten werden; nach dem Aufschluß des Niederschlages mit Salpetersäure aber gab die Lösung immer wieder eine starke Schwefelsäurereaktion; die vollständige Befreiung von Säure ohne Zerstörung der festen Substanz, z. B. durch Elektrodialyse, gelang nicht. Bei vier Monate alten Präparaten war die Schwefelsäurereaktion des kalten Waschwassers stärker als zuvor.

Lufttrocken oder unter der Mutterlauge aufbewahrt hielten sich die dünnen Blättchen fast unverändert; soweit sie nicht zu dichten Haufwerken vereint waren, blieben sie durchsichtig und optisch einheitlich, senkrecht zur Blättchenebene (Basis) optisch einachsig, in Richtung der Prismenzone optisch positiv. Die dichteren Häufungen zeigten naturgemäß nur Aggregatpolarisation. Nach vier Monaten waren die Beobachtungen fast dieselben; einige Blättchen

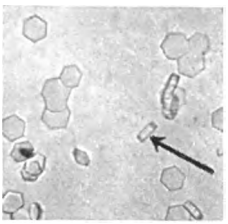
Digitized by Google

Hans Wolfgang Kohlschütter,

Zur Morphologie hochmolekularer Stoffe. II.
Polyoxymethylenniederschläge aus Lösung.

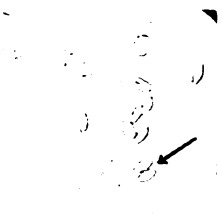


1

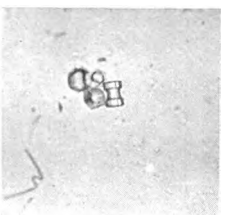


2

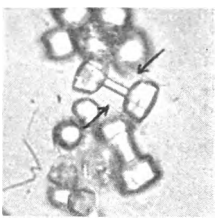
3



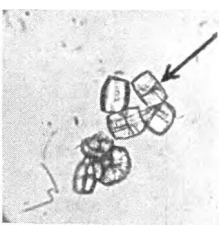
4



5

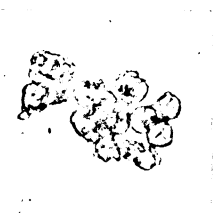


6

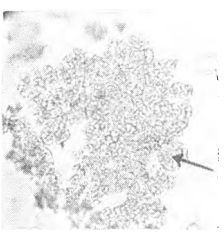


7

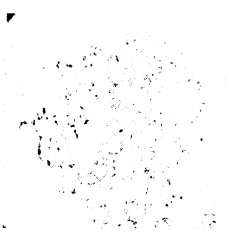
8



9



10



11

12

Digitized by Google

Digitized by Google

zeigten deutliche Anzeichen einer inneren Veränderung, z. B. eine leichte Streifung auf der ursprünglich glatten Basisfläche. Die Präparate blieben fast immer unverändert weiß. In 0,1 n NaOH wurden die Blättchen unmittelbar nach der Darstellung langsam angegriffen; der Angriff in warmer NaOH geschah sehr schnell; es blieb nur ein geringer, morphologisch undefinierbarer Rückstand; nach vier Monaten war die Angreifbarkeit durch NaOH nicht wesentlich anders. Unter ammoniakalischer Silbernitratlösung färbten sich die Blättchen im Laufe einer halben Stunde nicht schwarz; wurden jedoch die runden Scheiben zwischen Objekt- und Deckglas gepreßt, dann trat sofort Silberabscheidung in ihnen ein; daraus ist zu schließen, daß die einzelnen Teilchen ein gequollenes Korn darstellen, in dessen Innerem im Gegensatz zur Oberfläche reduzierende Substanz enthalten ist; durch die Quetschung wurde vermutlich die äußere Hülle zerrissen und das Innere zugänglich.

Die getrockneten Präparate, welche bei etwa 120° rasch sublimierten (unter Hinterlassung eines braungefärbten Rückstandes), eigneten sich zur Faserdarstellung nach den Angaben der Mitteilung I; sie lieferten also beim Erhitzen geringe Mengen Trioxymethylen.

b) $^{7}/_{10}$-*Fällung:* Die Trübung der Lösung setzte bald nach dem Zumischen der Säure ein. Der Niederschlag nahm rasch zu und setzte sich im Gegensatz zu der $^{10}/_{10}$-Fällung rasch ab. Die mikroskopischen Einzelteilchen waren sechseckig begrenzt, jedoch nicht mehr von dem ausgesprochen *planaren* Habitus, sondern *isometrisch.*[1])

Bild 3 (275fach): Typische Einzelkryställchen; vollständig durchsichtig; die Wölbung der Basisflächen und die Durchbiegung der begrenzenden Kanten ist besonders charakteristisch. „Gequollene Form".

Die Größe der Kryställchen war in diesen Präparaten nicht mehr ganz so einheitlich wie bei der $^{10}/_{10}$-Fällung. Es traten kontinuierliche Übergänge von Individuen mit isometrischem zu solchen mit mehr *axialem* Habitus auf.

Bild 4 (147fach): Die ersten mikroskopisch sichtbaren Teilchen stellten kleinste runde Scheiben mit beiderseits gewölbten Flächen

[1]) Die Habitusbeschreibung „planar", „isometrisch" und „axial", welche im folgenden bevorzugt wird, ist nach P. Niggli (Baugesetze krystalliner Materie, Z. Krist. 63, 82 (1926) gewählt.

Digitized by Google

dar, so daß sie, von der Seite gesehen, Spindelform hatten. Sie lagerten sich mit der Zeit parallel und zwar meistens paarweise (Pfeil!). Neben diesen Spindeln erschienen hexagonal begrenzte Täfelchen, die zum Unterschied von den Täfelchen der $^{10}/_{10}$-Fällung ganz flache Pyramiden aufgesetzt hatten. Die paarweise vereinigten Teilchen wuchsen in späteren Stadien zu einem einheitlichen doppelt so großen Krystall zusammen.

Die typischen Formen dieser Fällung waren eigentlich nur im *strömenden* Medium eindeutig zu erkennen, in dem sie dauernd um ihre Achse gedreht wurden.

Das Waschwasser dieser Niederschläge war im allgemeinen rasch schwefelsäurefrei zu erhalten; nach dem Aufschluß mit Salpetersäure gab die Lösung wieder eine deutliche Schwefelsäurereaktion. Lufttrocken und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, blieben die Präparate weiß. Unter der Mutterlauge hielt sich ihre Form wochenlang unverändert. In den getrockneten Präparaten aber wurden die *Prismen*-flächen der Kryställchen sehr bald aufgerauht, sie erschienen mit einer deutlichen Längsstreifung, während die beiden *Basis*-flächen auch nach vier Monaten spiegelblank blieben.

Besonders auffällig und sehr charakteristisch war das Verhalten der Einzelkryställchen zu 0,1 n NaOH, welche sie langsam, und zwar immer *in der Mitte der Prismenzone*, angriff.

Bild 5 (147fach): Unmittelbar nach dem Beginn der Einwirkung von NaOH. Die Krystalle werden deutlich in der Prismenzone zuerst abgebaut; die Basis leistet am längsten Widerstand.

Bild 6 (275fach): Rückstand eines Einzelkryställchens unter 0,1 n-NaOH. Der äußerlich zuerst einheitliche Krystall (wie in Bild 3) zeigt eine merkwürdige Hantelform; der ursprüngliche Umriß des Krystalls ist noch an einer ganz schwachen, gegen NaOH ziemlich beständigen Haut zu erkennen, die durchbrochen wurde (Pfeile!). Dieser Rückstand löste sich erst bei schwachem Erwärmen langsam auf.

Bild 7 (275fach): Bei kurzem Aufkochen in Wasser konnten dieselben Erscheinungen an den Kryställchen wie beim Angriff durch Natronlauge beobachtet werden, nur ging in diesem Fall der Abbau der Krystalle nicht so schnell und so weit vor sich. Der Pfeil weist auf die beginnende Einschnürung hin.

In warmer Natronlauge wurden die frisch gefällten Niederschläge bis auf geringe Flocken aufgelöst; dasselbe

Digitized by Google

galt für vier Monate alte Präparate. Die unlöslichen Rückstände waren im allgemeinen morphologisch undefiniert. Unter ammoniakalischer Silbernitratlösung färbten sich die Kryställchen nicht schwarz; eine geringe Silberabscheidung trat meistens erst nach etwa einer Stunde ein; bei Gegenwart von Natronlauge jedoch fand die Silberabscheidung sofort statt.

c) $^5/_{10}$-*Fällung*: Die Trübung der Lösung trat nach 1—2 Stunden ein, dann schritt die Fällung sehr viel rascher als bei den anderen Mischungsverhältnissen Säure–Formaldehydlösung fort. An der Gefäßwand bildeten sich im Gegensatz zu der $^{10}/_{10}$-, bzw. $^7/_{10}$-Fällung dichte *Krusten*. Die Einheitlichkeit der in ihnen abgrenzbaren Teilchen fehlte. Neben ausgesprochen planaren kamen isometrische und axiale Krystalle vor. Charakteristisch war die rasche Häufung der Einzelteilchen.

Auch das Wachstum der Teilchen vollzog sich hier unübersichtlicher. Zuerst waren es sehr schmale, zugespitzte Teilchen, die zur Schwarmbildung neigten, dann bald Durchkreuzungszwillinge bildeten und sich sehr rasch zu sphärolithartigen Aggregaten zusammenlagerten.

Bild 8 (147fach) zeigt einen solchen Sphärolithen, in dem ein einzelnes, etwas größeres Kryställchen noch aus dem Verbande herausragt (Pfeil!); gerade daran erkennt man die Entstehungsweise dieses Sphärolithen: längliche *Primär*teilchen haben sich radial zusammengelagert und verwachsen allmählich fest miteinander zu einem *Sekundär*teilchen.

Das kalte Waschwasser des Niederschlages war meistens sehr bald schwefelsäurefrei; nach dem Aufschluß des Niederschlages mit Salpetersäure war die Schwefelsäurereaktion wieder sehr deutlich.

Unter der Mutterlauge oder beim Trocknen blieben die Teilchen unverändert. Kalte 0,1 n NaOH griff sie nur äußerst langsam an, in der Wärme wurden sie allmählich aufgelöst. Unter ammoniakalischer Silberlösung schwärzten sich die einzelnen Sphärolithe sehr verschieden rasch, einzelne in 2 Stunden gar nicht, andere sofort und dann immer im Mittelpunkt zuerst; die Ränder der Sphärolithe konnten dabei unter Umständen vollkommen farblos bleiben

Digitized by Google

d) $^4/_{10}$-*Fällung:* Diese Fällung entspricht den β-Polyoxymethylenpräparaten.

Bild 9 (147fach): Die abgrenzbaren Einzelteilchen des Niederschlages stellen runde, harte Körner mit einer radialen Struktur dar, Sphärolithe, welche sich mit den Sphärolithen der $^5/_{10}$-Fällung vergleichen lassen; sie haben jedoch eine viel dichtere Struktur als jene.

Die Fällung schritt im allgemeinen so rasch fort, daß einzelne Entwicklungsstadien der Beobachtung entgingen. Die Befreiung der Präparate von Schwefelsäure machte die von der Beschreibung des β-Polyoxymethylens her bekannten Schwierigkeiten. Lufttrocken aufbewahrt, änderten die Präparate ihr Aussehen in sehr verschiedener Weise: das unmittelbar nach der Darstellung grobkrümelige Pulver wurde mit der Zeit feiner; zuweilen bildeten sich dann spiegelnde Flächen in ihm aus, ein Zeichen für eine gewisse Rekrystallisation. Eine Bräunung der schwefelsäurehaltigen Substanz beim Trocknen war selten zu beobachten; wenn sie auftrat, dann ließ sich ihr Beginn mikroskopisch im Zentrum der runden Sphärolithe erkennen. Frisch dargestellte Präparate wurden von 0,1 n NaOH rasch angegriffen.

Bild 10 (147fach): Der Angriff der NaOH begann immer in der *Mitte* der Sphärolithe (Pfeil!). Diese zerfielen ziemlich rasch in ihre Segmente, die Primärteilchen.

Bild 11 (147fach): Dasselbe Präparat wie im Bild 10, eine Minute später. Der Angriff unter NaOH ist fortgeschritten; es sind nur noch die äußeren Ränder der Sphärolithe zu erkennen; nach kurzer Zeit verschwanden auch diese.

β-Polyoxymethylenpräparate werden unter ammoniakalischer Silbernitratlösung geschwärzt. Die Silberabscheidung tritt jedoch an den einzelnen Teilchen sehr verschieden rasch ein; sehr oft beginnt sie im Zentrum der Sphärolithe und schreitet von dort aus gegen den Rand hin fort.

Drei Monate alte Präparate wurden von kalter NaOH nur sehr langsam angegriffen und nicht mehr vollständig aufgelöst, bei kurzem Erwärmen dagegen lösten sie sich fast vollkommen auf; es blieben dann morphologisch undefinierte Reste zurück.

Digitized by Google

e) $^{3}/_{10}$- *bzw.* $^{1}/_{10}$-*Fällung*: Mit abnehmender Schwefelsäurekonzentration nahm die morphologische Unterscheidbarkeit der Niederschläge ab. Bei Zusatz von $^{3}/_{10}$ Volumen Schwefelsäure trat die Trübung der Lösung nach 4—5 Stunden, von $^{1}/_{10}$ Volumen Schwefelsäure meist erst nach 24 Stunden ein. Die ersten mikroskopisch sichtbaren Teilchen waren längliche, sehr kleine Spindeln, die sich rasch aggregierten und schließlich kleine, aber lockere Sphärolithe bildeten. Die $^{1}/_{10}$-Fällungen konnten rasch und vollständig von Schwefelsäure befreit werden. Der Angriff durch 0,1 n NaOH geschah auch in der Kälte sehr rasch; nach drei Monaten wurden die Einzelteilchen etwas langsamer abgebaut. Ammoniakalische Silbernitratlösung schwärzte die Einzelteilchen rasch und vollständig.

In dieser ersten Niederschlagsreihe war der *Gang der Habitusänderung* an den abgrenzbaren Einzelteilchen immer im selben Sinne zu reproduzieren. Verschiebungen der Erscheinungen konnten vorkommen, derart, daß z. B. $^{7}/_{10}$-Fällungen schon charakteristische Formen von $^{5}/_{10}$-Fällungen oder umgekehrt enthielten. Die $^{10}/_{10}$- und $^{7}/_{10}$-Fällungen waren morphologisch einheitlicher als die übrigen Glieder der Reihe. Die Unterschiede wurden jedoch nie völlig verwischt. Die Ausbeute an fester Substanz nahm von den $^{10}/_{10}$- bis zu den $^{4}/_{10}$-Fällungen zu, von den $^{3}/_{10}$- bis zu den $^{1}/_{10}$-Fällungen wieder ab.

Einfluß der Abscheidungstemperatur.

In derselben Weise wie bei der ersten Fällungsreihe hergestellte Mischungen von Schwefelsäure und Formaldehydlösung wurden im Thermostaten bei 50° bis zur Untersuchung der entstandenen Niederschläge aufbewahrt, welche sich hierbei in etwas geringerer Menge und erst nach längeren Zeiten (in 1—2 Tagen) bildeten.

a) $^{10}/_{10}$-*Fällung*: blieb aus.

b) $^{7}/_{10}$-*Fällung*: Nach etwa 14 Stunden setzte die Trübung der Lösung ein. Es bildete sich langsam ein lockerer, gut sedimentierender Niederschlag. Aus kleinsten hexagonalen Kryställchen wuchsen größere isometrische Krystalle, wie sie aus der $^{7}/_{10}$-Fällung der ersten Fällungsreihe

Digitized by Google

bekannt sind; die Krystalle waren im Durchschnitt etwas größer.

Bild 12 (147fach) zeigt solche Krystalle, die lufttrocken aufbewahrt waren, nach vier Monaten. An den ursprünglich ganz glatten *Prismen*flächen sind charakteristische Schrumpfungsstellen deutlich (Pfeile!). Die *Basis* der Krystalle (hier unsichtbar) war unversehrt geblieben. Von 0,1 n-NaOH wurden sie kaum merklich angegriffen. Die Reaktion schritt langsam von den Schrumpfungsstellen auf den Prismenflächen aus fort; bei kurzem Aufkochen führte der Abbau zu Formen, die Bild 6 zeigt.

c) $^5/_{10}$- und $^4/_{10}$-*Fällungen* unterschieden sich unwesentlich. Die Niederschläge traten nach einem Tag, unter Umständen später auf, und zwar hafteten sie als dichte *Krusten* fest an der Gefäßwand.

Bild 13 (147fach): Die Krusten bestanden durchweg aus axialen, sehr scharf begrenzten Krystallen, die mit ihrem einen, meist verjüngten Ende radial zu Rosetten zusammengefaßt waren.

Bild 14 (147fach): Wo der Niederschlag weniger dicht lag, hatten sich besonders schöne Krystalle ausgebildet. Diese besaßen zwar zwischen + -Nicols einheitliche Auslöschungsrichtungen, doch wiesen sie immer eine Zwillingsnaht auf (Pfeil!). Sie hatten sich aus zwei Teilstücken gebildet. Neben den großen Krystallen sind auf der Photographie noch kleinere Krystalle von ebenfalls prismatischem Habitus zu erkennen, deren eines Ende geradlinig und scharf begrenzt, deren anderes Ende „offen", d. h. ausgefranst ist. Diese Kryställchen nehmen bei ihrem Wachstum vornehmlich an diesem offenen Ende Substanz auf und sind auch an dieser Stelle befähigt, bei Gegenüberstellung miteinander zu verwachsen. In den Rosetten (Bild 13) sind viele solcher Einzelkrystalle an ihren offenen Enden zusammengefaßt.

Ursprünglich sehr kleine, axial ausgebildete Kryställchen vergrößerten sich in der Mutterlauge durch Parallelverschiebung ihrer Kanten und Ebenen etwas, sie zeigten also ein normales Krystallwachstum.

Die Krystalle wurden im frischen Zustand von 0,1 n-NaOH ziemlich schnell angegriffen; der Angriff setzte aber auch hier wieder in der Mitte der Prismenzone, an der Zwillingsnaht, also an der jüngsten Stelle ein. Besonders schön war das an den Rosetten zu zeigen.

Bild 15 (147fach): Unmittelbar nach dem Befeuchten mit 0,1 n-NaOH. Die Rosetten werden gerade von der *Mitte* aus aufgelockert.

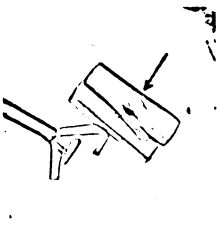
Bild 16 (147fach): Dieselben Rosetten wie auf dem Bild 15, eine Minute später; sie zerfallen bereits in ihre Primärteilchen, in die ein-

Digitized by Google

Hans Wolfgang Kohlschütter.

Zur Morphologie hochmolekularer Stoffe. II.
Polyoxymethylenniederschläge aus Lösung.

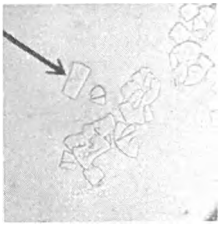
13



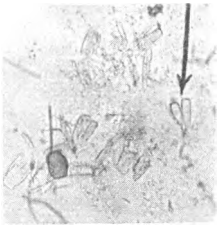
14

15

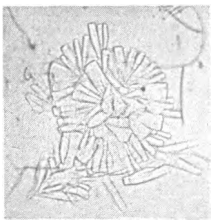
16



17

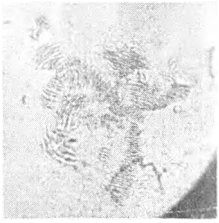


18



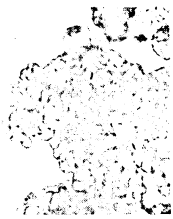
19

20

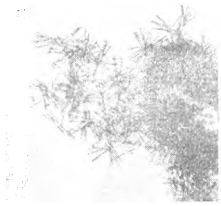


21

22



23



24

Digitized by Google

Digitized by Google

zelnen axialen Krystalle, die ihrerseits von ihrem verjüngten Ende aus bis zur Basis abgebaut werden. Bei genauem Zusehen (mit der Lupe!) ist zu erkennen, daß die Einzelkrystalle aus Schichten bestehen, die stufenweise abgetragen werden. Die zonare Struktur dieser Teilchen war besonders deutlich zwischen + -Nicols.

Nach drei Monaten waren die Krystalle (lufttrocken aufbewahrt) nicht mehr so scharf begrenzt; sie schienen geschrumpft, die Kanten etwas verwittert. Während im kalten Waschwasser unmittelbar nach ihrer Darstellung gar keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war, wurde jetzt die Schwefelsäurereaktion in ihm wieder sehr deutlich. Eine Schwärzung der Präparate unter ammoniakalischer Silbernitratlösung fand immer nur teilweise, an vereinzelten Kryställchen oder Krystallaggregaten statt.

d) *Die* $^3/_{10}$*-Fällung* hatte meistens die Eigenschaften der entsprechenden Fällung der ersten Reihe, sie trat unregelmäßig auf oder blieb, wie die $^1/_{10}$*-Fällung*, ganz aus.

Fällung in verdünnter Formaldehydlösung.

Mit der Verdünnung der Formaldehydlösung nahmen die Variationsmöglichkeiten der Fällungsbedingungen ab. Z. B. bildete sich bei Zusatz von $^{10}/_{10}$, $^4/_{10}$, $^3/_{10}$ und $^1/_{10}$ Volumen Schwefelsäure zu einer Formaldehydlösung (3 : 1)[1] in 4 Tagen sehr oft kein Niederschlag. Die $^7/_{10}$- und $^5/_{10}$-Fällungen dagegen, welche sehr langsam auftraten, eigneten sich zur Beobachtung der ersten Entwicklungsstufen einzelner Teilchen.

Bild 17 (275fach): Kleinste, einseitig scharf begrenzte, anderseitig zugespitzte oder ausgefranste Teilchen lagerten sich derart zusammen, daß ihre „offenen" Enden einander gegenüber kamen (Pfeil!). In dieser Stellung wuchsen sie allmählich ineinander.

Diese Teilchen hatten fast denselben Brechungsexponenten wie die Lösung und waren deswegen in der Mutterlauge kaum zu erkennen. Bei geringem Druck zwischen Objekt- und Deckglas wurden sie flachgedrückt, sie waren vollkommen plastisch.

Bild 18 (275fach): Derselbe Typ von Primärteilchen (Pfeil!) in einer späteren Altersstufe. Sie sind härter geworden und schärfer begrenzt.

[1]) 3 Teile konzentrierte Formaldehydlösung (Dichte 1,086) und 1 Teil Wasser.

Digitized by Google

Bild 19 (275fach): Die einseitig zugespitzten Primärteilchen lagerten sich bei längerem Stehen der Lösung in größerer Zahl mit ihren „offenen" Enden zusammen. Es bildeten sich rosettenartige Aggregate, Vorstufen zu den Rosetten des Bildes 15.

Photographisch nicht festzuhalten, aber wiederholt beobachtet war eine Vorstufe dieser Primärteilchen: um einen ganz kleinen Geltropfen legte sich, von einem Punkte der Oberfläche beginnend, eine Haut, die den Tropfen abkapselte und sich so um ihn faltete, daß ein Teilchen mit einer Spitze entstand. Der im Innern befindliche Geltropfen wurde nachträglich allmählich aufgebraucht, er ging vollständig in die Struktur der Teilchen des Bildes 18 über.

Einfluß von Zusätzen.

Zu konzentrierter Formaldehydlösung wurden $^{10}/_{10}$—$^{1}/_{10}$ Volumen Schwefelsäure bei Gegenwart von 0,5 Proc. Methylalkohol gemischt (Abscheidungstemperatur 20°).

a) $^{10}/_{10}$-*Fällung*: Die Lösung blieb mehrere Tage vollkommen klar. Schließlich schied sich sehr wenig feste Substanz in Form einzelner sehr grober Körner ab, welche fest an der Wand hafteten. Die Körner waren kugelig, außerordentlich hart und durchsichtig wie Glassplitter.

Bild 20 (47fach): Die Vergrößerung dieser Mikrophotographie ist gering; es geht daraus der Größenunterschied der Teilchen zu denen anderer Fällungen hervor!

Bemerkenswert ist hier die von einzelnen Zentren des dichten Aggregates ausgehende *radiale* und die gleichzeitig sichtbare *kreisförmig* um die Zentren verlaufende Streifung. (In der Reproduktion des Bildes 20 erscheint die Streifung etwas verwaschen!)

Die eigenartige Struktur der Körner wird deutlicher, wenn sie anstatt mit Natronlauge (gegen die sie beständig sind) mit warmer 30-proc. Schwefelsäure behandelt werden.

Bild 21 (47fach): Die großen Körner vom Bild 20 sind durch warme Schwefelsäure schon zum Teil aufgelöst. Man erkennt noch die radiale und kreisförmige Streifung!

Es scheint in diesen Körnern eine doppelte Orientierungstendenz der Substanz vorzuliegen.

Die Durchsichtigkeit der Körner verschwand beim Altern durch oberflächliche Verwitterung; nach drei Monaten erschienen sie geschrumpft, die charakteristische Struktur aber war noch vorhanden.

Digitized by Google

b) $^7/_{10}$-*Fällung*: Nach 4 Stunden hatte sich ein flockiger Niederschlag gebildet, der aus isometrischen Krystallen bestand, analog den Krystallen der $^7/_{10}$-Fällung ohne Zusatz von Methylalkohol (vgl. Bild 3); nur waren hier die Kanten der Krystalle noch viel mehr durchgebogen als dort. Man hatte vielmehr den Eindruck stark „gequollener" Formen. Erst nach einigem Stehen unter der Mutterlauge bildeten sich scharfe Kanten aus und nachher wuchsen die Krystalle zu ganz festen Aggregaten zusammen. Es fand die Ausbildung einer zusammenhängenden harten Kruste statt.

Zwischen +-Nicols zeigten die Krystalle einheitliche Auslöschungsrichtungen parallel und senkrecht zu ihrer Begrenzung. 0,1 n-NaOH griff sie in der Kälte nicht an, in der Wärme setzte der Angriff wieder in der Mitte der Prismenflächen, niemals auf den beiden Basisflächen zuerst ein; er schritt aber nicht sehr weit ins Innere fort. In diesem Zustand war zwischen +-Nicols eine schalige Struktur des Einzelkrystalls zu erkennen.

Nach dem Aufschluß des erst mit kaltem Wasser schwefelsäurefrei gewaschenen Niederschlages mit Salpetersäure war in der Lösung wieder Schwefelsäure nachzuweisen.

c) $^5/_{10}$-*Fällung*: Die Trübung der Lösung setzte nach 4 Stunden ein. Kugelige Teilchen, die nur im strömenden Medium gut zu erkennen, plastisch waren und ineinanderfließen konnten, ballten sich zu größeren Klumpen zusammen; zuletzt bildete sich eine feste, außerordentlich harte Kruste. Durch 0,1 n-NaOH wurde diese in der Kälte überhaupt nicht verändert, bei langem Kochen wurde deutlich etwas Zwischensubstanz herausgelöst, dann aber blieb ein vollkommen beständiger Rückstand von morphologisch einheitlichem Charakter.

Bild 22 (147fach): Verhältnismäßig große, einseitig spitz zulaufende Primärteilchen waren parallel oder radial zusammengelagert. An ihren Längsseiten waren sie zum Teil fest miteinander verwachsen. Der Pfeil bezeichnet eine Stelle, an welcher die Primärteilchen senkrecht durcheinander wuchsen; diese Durchkreuzungsstelle war dabei durchsichtig wie Glas. Das breite Ende der Primärteilchen bildete zuerst eine scharf hexagonal begrenzte ganz glatte Fläche; diese Fläche blieb auch beim Altern der Präparate an der Luft glatt, während sich die Prismenzone parallel streifte. Unter ammoniakalischer Silbernitratlösung fand keine Schwärzung statt, auch dann nicht, wenn NaOH zugegen war.

Digitized by Google

d) *Die $^4/_{10}$- und $^3/_{10}$-Fällungen,* welche gewöhnlich erst nach etwa 2 Tagen erschienen, glichen im großen Ganzen den entsprechenden Fällungen ohne Zusatz von Methylalkohol. Ihr Auftreten war viel unregelmäßiger.

Bild 23 (147fach): Axial ausgebildete Primärteilchen sind radial zu sphärolithartigen Sekundärteilchen zusammengefaßt, die ihrerseits weitgehend miteinander verwachsen sind.

Ein Vergleich des Bildes 23 mit dem Bild 9 ($^4/_{10}$-Fällung ohne Zusatz von Methylalkohol) zeigt den typischen Einfluß des Methylalkohols auf die Struktur des Niederschlages. Der Methylalkoholzusatz begünstigt das Verwachsen der sonst abgrenzbaren Teilchen zu Krusten.

Die fällende, polymerisierende Wirkung von konzentrierter *Phosphorsäure* in Formaldehydlösung erwies sich als geringer wie diejenige der Schwefelsäure. Da hier nicht die Möglichkeit bestand, durch eine ebenso weitgehende Variation der Säurekonzentration eine größere Zahl von Fällungsformen unter systematisch variierbaren Bedingungen herzustellen, konnte sehr viel weniger zur Charakteristik der Niederschläge ausgesagt werden.

Auf Zusatz von $^{10}/_{10}$ Volumen konzentrierter *Salzsäure* (Dichte 1, 2) zu konzentrierter Formaldehydlösung fiel erst nach einigen Tagen ein sehr feinteiliger Niederschlag aus, der aus gleichmäßig ausgebildeten axialen Kryställchen geringer Größe bestand. Diese waren in gleicher Weise wie die axialen Krystalle einer $^5/_{10}$-Schwefelsäure-Fällung (bei 50°) einseitig „offen" und mit ihren offenen Enden zu Rosetten zusammengefaßt. 0,1 n NaOH griff sie in der Kälte sofort an und baute sie von den offenen Enden aus ab.

Bild 24 (147fach): Salzsäure-Fällung.

Von allen Präparaten wurden *Debye-Scherrer-Diagramme* aufgenommen. Die Werte der beobachteten Glanzwinkel stimmten mit denjenigen von J. Hengstenberg[1]) überein. Zwei Unterschiede fielen in den einzelnen Diagrammen auf: einige enthielten die starken Linien sehr scharf, andere verwaschen; bei gleichen Aufnahmebedingungen (nicht monochromatisierte Kupferstrahlung) waren in einigen Diagrammen nur die starken, in anderen sehr viel schwache Linien sichtbar. Eine Deutung dieser Unterschiede war an Hand der untersuchten Präparate noch nicht befriedigend möglich.[2])

[1]) Ann. d. Phys. 84, 276 (1927).

[2]) Vgl. E. Ott, Ph. Ch. 9B, 378 (1930).

Digitized by Google

III. Diskussion der Beobachtungen.

Die polymerisierende Wirkung konz. Schwefelsäure in Formaldehydlösung beruht auf einer noch nicht in allen Stufen übersichtlichen Reaktion. Auch mit den einfachsten Annahmen sind vielerlei Reaktionsprodukte möglich[1]; außerdem können unter der Mutterlauge an den Niederschlägen in topochemischer Reaktion weitere Veränderungen vor sich gehen, so daß von vorneherein nicht mit einfachen Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Form zu rechnen ist. Trotzdem liefern die mitgeteilten Beobachtungen schon einige Beiträge zu den vier im Abschnitt I aufgeworfenen Fragen.

1. Unter den äußerlich gut ausgebildeten *Einzelkrystallen* stellen diejenigen von ausgesprochen planarem und axialem Habitus zwei Extreme dar, zwischen denen Übergänge bestehen. Sie zeigen folgende Besonderheiten:

Die hexagonal begrenzten Blättchen (*planarer* Habitus) lassen zwar unter der Mutterlauge in gewissen Grenzen ein normales Wachstum an der Parallelverschiebung ihrer Kanten erkennen. Geringe Schwankungen der Fällungsbedingungen aber verursachen, daß sie in Form runder, von Mutterlauge vollständig durchdrungener Scheiben von gequollenem Aussehen erscheinen, in denen allerdings noch so weitgehende krystallographische Ordnung herrscht, daß gesetzmäßige Zwillingsbildungen möglich sind. *Hier hat offenbar die Krystallisation über das Lösungsmittel hinweggegriffen*, wie es F. Weigel für die Zeolithe diskutiert.[2]) Mit dieser Annahme stimmt auch die Tatsache überein, daß diese runden Scheiben, sobald man sie überhaupt beobachten konnte, immer gleich in ihrer endgültigen Größe erschienen und demnach nicht durch allmähliche Stoffanlagerung, sondern in der Hauptsache in einem irgendwie abgegrenzten Raum, z. B. einem Geltropfen, sich bildeten.

Eine solche Aggregationsweise ist auf Grund der rein chemischen Erfahrungen an Polyoxymethylenen verständlich,

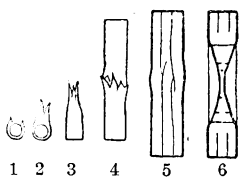
[1]) Vgl. z. B. die Tabelle in A. **474**, 220 (1929).

[2]) F. Weigel, Sitzungsber. der Ges. z. Förderung der Naturwissenschaften, Marburg 1924.

Digitized by Google

da der Polymerisationsvorgang in der Formaldehydlösung vermutlich nicht allein in einer kontinuierlichen Aneinanderreihung einzelner CH_2O-Gruppen besteht, sondern zunächst zu niederen, löslichen Polyoxymethylendihydraten führt, die sich ihrerseits durch Kondensationsreaktion allmählich zu unlöslichen Produkten verknüpfen können.[1]) Diese Vorgänge finden allem Anschein nach auch weiter im Innern der mikroskopischen Teilchen statt und ermöglichen eine fortschreitende Ausbildung des Polyoxymethylengitters; dabei wird die eingeschlossene Mutterlauge herausgearbeitet. Selbst im Rahmen der scharf polygonal begrenzten Blättchen erleidet die Substanz noch Veränderungen, was am Auftreten von Spannungs- bzw. Schrumpfungsfiguren auf den Krystallflächen erkennbar wird.

Ähnliches gilt für die Krystalle mit *axialem* Habitus. An diesen wird der unfertige Zustand im Innern eines frisch gebildeten Individuums noch anschaulicher. In der Figur ist ihr Wachstum und ihr Abbau durch Natronlauge schematisch zusammengestellt:



An einer Stelle der Oberfläche eines kleinen Geltropfens tritt (unter dem Einfluß der Mutterlauge) eine erste Verfestigung der Substanz ein; es bildet sich eine Haut (1), die sich nach zwei Seiten um den Geltropfen herumlegt, ihn abkapselt und zu einer spitz zulaufenden Form führt (2). Diese Spitze ist zunächst die reaktionsfähigste Stelle an dem Teilchen, dort wird weitere Substanz angelagert, außerdem nimmt die Ordnung im Inneren zu. Der eingeschlossene Geltropfen wird allmählich verarbeitet. Es entstehen die einseitig „offenen", noch plastischen Primärteilchen (3) der Bilder 18 und 19 (Tafel II). Zwei dieser Primärteilchen lagern sich mit ihren reaktionsfähigen Enden gegeneinander (4) und bauen so einen äußerlich allseitig scharf begrenzten prismatischen Krystall auf, dessen Inneres erst später vollständig geordnet wird (5). Unter der (warmen) Mutterlauge kann er durch äußere Anlagerung von Substanz unter Parallelverschiebung seiner Kanten seine Form noch etwas vergrößern und mit benachbarten Individuen verwachsen (Krustenbildung).

[1]) Vgl. A. 474, 239 (1929).

Digitized by Google

Seine schwächste Stelle ist die Zwillingsnaht, d. h. die Mitten der Prismenflächen, von denen aus er z. B. durch NaOH abgebaut wird (6). Bei diesem Abbau ist zu erkennen, daß der Krystall unter der Mutterlauge oberflächlich verändert worden war. Er ist von einer dünnen Haut einer gegen NaOH widerstandsfähigeren Substanz umgeben. Bei frischen Krystallen legt der Abbau mit NaOH Zonen verschiedener Reaktionsfähigkeit frei. Die beiden endständigen Teile des Krystalls behalten ihre scharfe Begrenzung bis zuletzt.

Das auffallende Verhalten dieser Krystalle stimmt in einigen Zügen mit demjenigen der sog. „Proteinkrystalle" überein, das besonders anschaulich von A. F. W. Schimper[1]) beschrieben wurde. Auch für diese scheint ein nachträglicher Innenausbau äußerlich fertiger Krystalle, ein Krystallwachstum von innen, typisch zu sein. Im Falle der Polyoxymethylenkrystalle besteht der Innenausbau in der Verlängerung oder Verknüpfung parallel liegender CH_2O-Ketten.[2]) Dabei wird (wie auch die Konfiguration des Gitters genau sein mag) die noch eingeschlossene schwefelsäurehaltige Mutterlauge allmählich herausgearbeitet. Das dokumentiert sich beim Altern der Krystalle: sie schrumpfen; an ihrer jüngsten Stelle, auf der Mitte der Prismenflächen, entstehen Löcher; das Waschwasser der erst schwefelsäurefrei gewaschenen Niederschläge enthält nach einiger Zeit wieder nachweisbare Mengen Schwefelsäure.

Man ist versucht, für das Zustandekommen der zwei gegensätzlichen, planaren und axialen Krystallformen stoffliche Ursachen verantwortlich zu machen. Da niederpolymere Polyoxymethylendiacetate und -dimethyläther leicht in Blättchen bzw. schuppenartigen Krystallaggregaten auftreten[3]), kann an den Einfluß solcher Verbindungen gedacht werden[4]). Ihr Gitter besitzt im Groben dasselbe Bauprinzip wie die unlöslichen hochpolymeren Polyoxymethylene; es besteht die Möglichkeit, daß sie bei der Entstehung der

[1]) Z. Kr. 5, 131 (1881). Vgl. auch R. Katz, Z. Koll. Beih. 9, 77 (1917).

[2]) Vgl. A 474, 239 (1929).

[3]) Krystallisation der Polyoxymethylendiacetate: A. 474, 187 (1929), der Polyoxymethylendimethyläther: A. 474, 209 (1929).

[4]) Unter Umständen sind auch niederpolymere Polyoxymethylen-*dihydrate* zu berücksichtigen, deren Krystallform zwar noch nicht bekannt ist.

Digitized by Google

„hochpolymeren Krystalle" zunächst als Zwischensubstanz in deren Gitter mit hineingenommen werden und so den Habitus im Sinn der planaren Ausbildungsform beeinflussen. Durch die nachträglichen Reaktionen im Inneren der mikroskopischen Teilchen können die niederpolymeren Bestandteile in unlösliche übergeführt werden und allmählich im regelmäßigen Gitter der hochpolymeren Polyoxymethylene aufgehen.

In diesem Zusammenhang verdient der Unterschied des Krystallhabitus in Niederschlägen, die bei Gegenwart und unter Ausschluß von Methylalkohol erhalten wurden, Beachtung. Die Fällung mit Salzsäure z. B., welche Methylalkohol- und Polyoxymethylendimethyläther-bildung weitgehend ausschließt, führte zu besonders kleinen, aber ausgesprochen *axialen* Krystallen; mit der Begünstigung der Polyoxymethylendimethylätherbildung durch Methylalkoholzusatz nahm die Größe der Einzelteilchen und ihre Abweichung vom axialen Typ zu. Vgl. *Bild 23* mit *Bild 24*.

Auerbach und Barschall hatten schon beobachtet[1]), daß in Niederschlägen von Polyoxymethylen, die einheitlich aus gleichartigen hexagonal begrenzten Kryställchen bestanden, zwei Stoffarten, eine gegen Natronlauge beständige und eine unbeständige enthalten waren; sie schlossen daraus auf Isomorphie von β- und γ-Polyoxymethylen. Um eine einfache Mischkrystallbildung aber wird es sich hier nicht handeln. Das ganze Verhalten der vorliegenden Krystalle spricht dafür, daß man es in ihnen mit viel gröberen Inhomogenitäten als bloßen Gitterunregelmäßigkeiten zu tun hat. Man möchte sie eher „Gemisch-Krystalle" nennen.

Aus der oberflächlichen Veränderung, welche die Krystalle mit der Zeit unter der Mutterlauge erleiden (vgl. Bild 6), erhellen auch die Mißerfolge, durch regelmäßige Stoffanlagerung größere Krystalle zu züchten; die Oberfläche wird mit der Zeit chemisch uneinheitlich.

2. *Das wechselnde Verhalten von β-Polyoxymethylen-Präparaten* bei der Sublimation oder gegenüber Natronlauge wird durch die Eigenschaften der Einzelkrystalle weitgehend erklärt. In den beschriebenen Fällungsreihen sind die einzelnen Niederschläge unter systematisch variierten Bedin-

[1]) Arbeiten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes **27**, 183 (1907).

Digitized by Google

gungen erhalten worden; man hat es demnach mit „homologen Bildungsformen“[1]) zu tun; aus ihren *gegenseitigen Beziehungen* können mehr Aussagen über ihre Struktur gemacht werden als aus der Betrachtung *herausgegriffener* Formen. In den rundlichen Teilchen der $^4/_{10}$-Fällung aus methylalkoholfreier Formaldehydlösung liegen sphärolithartig strukturierte Sekundärteilchen vor, die sich durch radiale Zusammenlagerung primär gebildeter länglicher Teilchen gebildet haben. Sie stellen in gedrängterer Form die Rosetten dar, die durch radiale Vereinigung größerer axialer Krystalle an ihrer reaktionsfähigen Stelle zustande kommen (vgl. Bild 13). Im Innern dieser Teilchen vollzieht sich nachträglich der gleiche spontane Ordnungsprozeß, wie er bei den größeren Einzelkrystallen deutlich war; schwefelsäurehaltige Mutterlauge wird herausgearbeitet; sie tritt in der Mitte der Sphärolithe, der empfindlichsten Stelle der krystallinen Aggregation auf: dort ist auch das Reduktionsvermögen der Substanz am größten.

Der nicht auswaschbare Schwefelsäuregehalt der Präparate ist eine Funktion der Zeit; mit ihm ist die Fähigkeit des Präparates verbunden, bei der Aufspaltung durch Erhitzen Trioxymethylen zu liefern. Es muß somit durch die Schwefelsäure im Innern eine Konfiguration aufrechterhalten werden, die den Ringschluß des Trioxymethylens begünstigt.[2]) Andererseits kann natürlich die Schwefelsäure, genau so wie sie das an der äußeren Oberfläche der Substanz tut, durch Abspaltung von Methylalkohol Veränderungen im Sinne von Polyoxymethylendimethylätherbildung auch im Innern bewirken. Es ergeben sich hier mehrere Möglichkeiten, die allmählich Zunahme natronlaugebeständiger Substanz zu erklären.[2])

Die Eigenschaften von β-Polyoxymethylenfällungen sind

---

[1]) V. Kohlschütter, Vl. Sedelinovich, Über homologe und substituierte Bildungsformen, Z. Elektrochem. 29, 30 (1923).

[2]) Unter diesen Bedingungen ist auch die Bildung hochgliedriger cyclischer Polyoxymethylene denkbar, welche gegen NaOH beständig sein müßten, da sie, wie das γ-Polyoxymethylen nun ätherartige Bindungen enthalten [vgl. A. 474, 258 (1929)].

Digitized by Google

nach alledem abhängig von dem Verhältnis der Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit der Substanz bei der Fällung; nur setzt sich in diesem System die Ordnungsgeschwindigkeit komplizierter als bei normalen Krystallen zusammen; der nachträgliche „innere" Ordnungsprozeß der Aggregationsform spielt eine entscheidende Rolle; man hat es infolge dessen durch Festlegung der äußeren Fällungsbedingungen nicht in der Hand, sämtliche Eigenschaften endgültig zu bestimmen.

3. Zwischen den *α-, β- und β + γ-Polyoxymethylenpräparaten* der im Abschnitt I zitierten Darstellungsweise bestehen morphologisch kontinuierliche Übergänge.

In der $^1/_{10}$-Fällung (α) liegen lockergefügte Aggregate vor, sehr kleine längliche Primärteilchen, die sich langsam bilden, sich langsam zu Sekundärteilchen zusammenlagern. Die Krystallisation greift hier nicht so weit wie bei höherer Schwefelsäurekonzentration über die Mutterlauge hinweg. Mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration bei der Fällung steigt zunächst die Aggregationsgeschwindigkeit und die Größe der Einzelteilchen; bei der $^4/_{10}$-Fällung (β) schließt das sich ausbildende Krystallgitter schwefelsäurehaltige Mutterlauge ein; damit werden im Innern der Teilchen die Bedingungen zur Ringbildung von der Art des Trioxymethylens oder gar höherer Ringe[1]), unter Umständen auch von Polyoxymethylendimethyläthern, länger aufrechterhalten, die alle eine mit der Zeit zunehmende Beständigkeit der Niederschläge z. B. gegen Natronlauge verursachen können. Die jüngsten Stellen der Aggregate zeigen gegenüber den älteren eine geringere Beständigkeit (vgl. Absatz 2).

Diese Entstehungsweisen machen verständlich, warum β-Polyoxymethylenpräparate scheinbar mehr Schwefelsäure adsorbiert halten als die höher dispersen α-Polyoxymethylenpräparate[2]). Die Schwefelsäure sitzt nicht an der äußeren, sondern sozusagen an der „inneren" Oberfläche der Einzelkryställchen. Der Entscheidung, ob diese Schwefelsäure

[1]) Vgl. A. 474, 258 (1929).
[2]) Vgl. A. 474, 247, Anmerkung 1 (1929).

Digitized by Google

chemisch gebunden, im Sinne (leicht verseifbarer) Schwefelsäureester des Polyoxymethylens vorliegt[1]), stellen sich ähnliche Schwierigkeiten wie der Konstitutionsbestimmung der kolloiden Oxydhydrate entgegen[2]).

Die Beständigkeit der bei Gegenwart von Methylalkohol erhaltenen Fällungsformen gegen Natronlauge muß der Anwesenheit hochpolymerer Polyoxymethylendimethyläther zugeschrieben werden. Diese gehören nach Versuchen von W. Kern[3]) mit zu den bestbekannten Verbindungen der Polyoxymethylene. Nur darf man nicht annehmen, daß in den hier betrachteten Aggregationen einfache Krystallisationen einheitlicher (polymerhomologer) Molekülarten vorliegen.

4. Die *allgemeine morphologische Bedeutung der betrachteten krystallinen Aggregationsformen* liegt darin, daß hier stoffliche Unterschiede durch chemische Reaktionen entstehen, die sich nicht in Lösung an einzelnen Molekülen, sondern in abgegrenzten kleinen Reaktionsräumen oder an Grenzflächen fester Phasen abspielen. Der aus der Lösung abgeschiedenen festen Substanz stehen im Inneren ihrer abgrenzbaren Teilchen noch nachträglich verschiedene Reaktionsmöglichkeiten zur Verfügung.

In den Primärteilchen der Bilder 18 und 19 (Tafel II), den Vorstufen der Krystallbildung, wie sie auf dem Bild 14 dargestellt ist, liegen schöne Beispiele für den Typus der sog. „somatoiden Bildungsformen“[4]) vor. Darunter werden Teilchen mikroskopischer Dimensionen mit bestimmter Umgrenzung, Struktur und selbständigem Wachstum verstanden, in denen eine Gliederung des Stoffes nach seiner Reaktionsfähigkeit

---

[1]) Vgl. A. 474, 246, Anmerkung 1 (1929).

[2]) In der Chemie der Polyoxymethylene überwiegt allerdings bei allen Erscheinungen das hohe Krystallisationsvermögen. — Für die Frage der leicht verseifbaren Schwefelsäureester des Polyoxymethylens wird es wichtig, zu prüfen, ob die schwefelsäurehaltigen Kristalle eine *permutoide* Struktur darstellen, in welcher die einzelnen Netzebenen zugänglich sind, oder ob sie die Schwefelsäure unregelmäßig in gröberen Zwischenräumen enthalten.

[3]) Dissertation, Freiburg 1930.

[4]) Vgl. V. Kohlschütter, Carla Egg, E. Bobtelsky, „Über somatoide Bildungsformen“, Helv. chim. acta 8, 457 (1925).

Digitized by Google

herrscht. Es sind „organisierte Körper", die bei natürlichen Wachstumsvorgängen eine Rolle spielen.

Die in diesen Teilchen sich vollziehenden chemischen Reaktionen geschehen unter ausgesprochen topochemischen Reaktionsbedingungen; unter Umständen entstehen dabei komplizierte Verbindungen (hochmolekulare Polyoxymethylenringe, hochmolekulare Polyoxymethylendimethyläther oder -schwefelsäureester), die auf anderem Wege sich nicht bilden und unter anderen Bedingungen nicht existenzfähig sind. Der topochemischen Reaktionsweise kann synthetische Bedeutung zukommen.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 3. November 1930.)

Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (IV)[1]: Über ungesättigte Ketoxime;

von *Karl v. Auwers* und *Maria Seyfried.*

Wie bereits in einer vorläufigen Mitteilung[2]) kurz dargelegt wurde, sollten Oxime mit der Gruppe — C = C — C (= N . OH) — je nach der Lage des Hydroxyls zur Doppelbindung eine verschiedene Neigung zum Übergang in Isoxazoline besitzen. Es könnte daher unter Umständen aus dem chemischen Verhalten solcher Oxime ein Schluß auf deren Konfiguration gezogen werden. Damit wäre dann weiter die Möglichkeit gegeben, über den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung bei diesen Oximen etwas auszusagen.

[1]) Frühere Arbeiten: B. 57, 800 (1924); 58, 26, 36 (1925).
[2]) B. 62, 1320 (1929).

Digitized by Google

Wir berichten im folgenden zunächst über die von uns an den Oximen einiger ungesättigter Ketone beobachteten Tatsachen, erörtern dann die Folgerungen, die sich aus ihnen hinsichtlich der Konfiguration der einzelnen Oxime ergeben, und behandeln zum Schluß die Frage nach dem Verlauf der Beckmannschen Umlagerung.

Beobachtungen an ungesättigten Oximen.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf *Benzal-acetophenon* haben schon verschiedene Forscher untersucht; ihre Angaben über die von ihnen erhaltenen Produkte weichen z. T. etwas voneinander ab. Ohne auf alle Einzelheiten einzugehen, läßt sich folgendes sagen:

In der Regel erhält man Gemische von Verbindungen der empirischen Formel $C_{15}H_{13}ON$ mit stickstoffreicheren Substanzen, die durch Anlagerung eines zweiten Moleküls Hydroxylamin an das Molekül eines Oxims entstanden sind. Bemerkenswerterweise findet dieser Prozeß auch bei Anwendung von salzsaurem Hydroxylamin statt, wenn man gewöhnlichen Alkohol als Lösungsmittel benutzt. Arbeitet man aber in absolut-alkoholischer Lösung, der ein Tropfen konz. Salzsäure zugefügt ist, so besteht das Reaktionsprodukt fast nur aus einer Verbindung, die bei 115—116° schmilzt und der obigen Formel entspricht. Henrich[1], von dem dieses Darstellungsverfahren stammt, hat bereits gezeigt, daß dieser Körper alle Eigenschaften eines echten Oxims besitzt.

Identisch mit dieser Verbindung ist ohne Zweifel das Oxim vom Schmelzp. 107—108°, das Rupe und Schneider[2] aus Benzal-acetophenon und freiem Hydroxylamin gewannen.

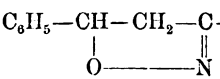
In alkalischer Lösung bildet sich regelmäßig neben komplizierteren Produkten eine im reinem Zustand bei 75° schmelzende Substanz, die isomer mit dem erwähnten Oxim ist.

Auch diese Verbindung ist bereits von verschiedenen Forschern erhalten worden; ihr Schmelzpunkt wird von C. Goldschmidt[3] zu

[1]) A. **351**, 182 (1907). [2]) B. **28**, 965 (1895).
[3]) B. **28**, 986 (1895).

Digitized by Google

68°, von Rupe und Schneider (a. a. O.), sowie von Claus[1]) zu 73° und von Henrich[2]) zu 75° angegeben. Obwohl diese Substanz völlig unlöslich in Laugen ist und sich nicht nach Beckmann umlagern läßt, faßte Henrich sie als ein raumisomeres Oxim des Benzal-acetophenons auf, da sie bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol dasselbe Amin lieferte wie das Oxim vom Schmelzp. 115—116°. Indessen hat schon Claus bewiesen, daß der Körper in Wirklichkeit das 3,5-*Diphenyl-isoxazolin*,



ist. Es sei nur erwähnt, daß, wie wir bestätigen können, die Substanz durch Chromsäure zum 3,5-Diphenyl-isoxazol oxydiert wird. Ferner ergibt sich ihre Konstitution daraus, daß sie bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Alkali auf das Keton $C_6H_5—CHCl—CH_2—CO—C_6H_5$ entsteht.

Anzeichen für die Existenz eines zweiten Benzal-acetophenon-oxims haben wir nicht beobachtet. Allerdings wurde der Schmelzpunkt der einzelnen Präparate stets erst nach mehrfachem Umkrystallisieren konstant, doch ließ sich aus den Mutterlaugen nichts isolieren, was nach Eigenschaften und Zusammensetzung ein isomeres Oxim hätte sein können. Auch in der Literatur haben wir keinerlei Hinweise gefunden.

Am chemischen Verhalten des Oxims (115—116°) ist dreierlei von Bedeutung: es wird, wie schon Henrich fand, durch Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung in das *Zimtsäure-anilid* umgelagert; es bleibt bei stundenlangem Kochen mit *Laugen unverändert*, wird aber durch Erwärmen mit konz. *Schwefelsäure* nach Henrich in das *Diphenyl-isoxazolin* verwandelt.

Anlagerung von Brom führt zu einem *Dibromid des Benzal-acetophenon-oxims*, das, wenn es vollkommen rein ist, ohne Zersetzung bei 156° schmilzt. Nicht ganz reine Präparate spalten dagegen beim Schmelzen Bromwasserstoff ab, was die reine Substanz erst oberhalb ihres Schmelzpunktes tut. Dabei entsteht das 3,5-*Diphenyl-isoxazol*. Denselben Körper erhält man, wenn man das Dibromid in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat oder Ätznatron kocht, und zwar

[1]) J. pr. [2] 54, 408 (1896). [2]) a. a. O., S. 179.

Digitized by Google

auch dann, wenn man nur ein Äquivalent Alkali anwendet. Es bleibt dann ein entsprechender Teil des Dibromids unverändert. Ebenso verläuft die Einwirkung von Laugen in der Kälte. Aus dem Dibromid des Benzal-acetophenons wird dagegen unter diesen Bedingungen nur ein Molekül Bromwasserstoff herausgenommen.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Oxim in eine isomere Verbindung, die bei 179° schmilzt und beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Anilin zersetzt wird. Sie ist also das *Anilid* einer *α, β-Dibrom-zimtsäure*. Von welcher der beiden isomeren Säuren sich die Substanz ableitet, wurde noch nicht festgestellt.

Benzal-α-brom-acetophenon setzt sich mit Hydroxylamin in ähnlicher Weise um wie die Stammsubstanz, denn mit dem salzsauren Salz der Base liefert es ein *Oxim* — Schmelzp. 151° —, während in alkalischer Lösung Ringschluß erfolgt. Nur wird in diesem Fall zugleich ein Molekül Bromwasserstoff abgespaltet, so daß die Reaktion bis zum 3,5-*Diphenyl-isoxazol* führt.

Das Oxim wird durch überschüssige kochende Lauge gleichfalls in dieses Isoxazol übergeführt. In der Kälte verläuft dieser Prozeß nur langsam, denn bei einem solchen Versuch wurde nach etwa 24 Stunden noch eine reichliche Menge des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewonnen. Auch die Konzentration der Lauge spielt eine Rolle, denn bei genügender Verdünnung findet überhaupt keine Umsetzung mehr statt, wie auch Natriumacetat auf das Oxim in siedender alkoholischer Lösung nicht einwirkt.

Das Produkt der Beckmannschen Umlagerung konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden. Bei der Verseifung lieferte es *Benzoesäure*, aber keine Spur von Anilin. Demnach muß die Verbindung C_6H_5-- CH = CH—NH.CO.C_6H_5 oder das isomere Derivat eines cyclischen Imins vorgelegen haben. Daß derartige Substanzen zur Verharzung oder anderen Umwandlungen neigen werden, leuchtet ein.[1])

[1]) Über die Veränderlichkeit des *Phenyl-äthylenimins*, C_6H_5.CH.CH_2.NH s. Wolfheim, B. 47, 1450 (1914).

Digitized by Google

Aus *Benzal-p-methoxy-acetophenon* und Hydroxylamin in *alkalischer* Lösung erhielten Stockhausen und Gattermann[1]) eine alkaliunlösliche Substanz vom Schmelzp. 122—123°, in der sie ein Isoxazolin vermuteten. Bei unseren Versuchen entstand dagegen regelmäßig ein gleichfalls alkaliunlöslicher, aber bei 104,5—105,5° schmelzender Körper. Das in ihm das erwartete *3-Anisyl-5-phenyl-isoxazolin* vorlag, ging daraus hervor, daß er bei der Oxydation mit Chromsäure in das bei 121° schmelzende *3-Anisyl-5-phenyl-isoxazol* (vgl. unten) überging, dessen Identität durch Mischprobe festgestellt wurde. Vermutlich hatte sich bei dem Versuch der genannten Forscher das ursprüngliche Isoxazolin bereits zum Isoxazol oxydiert, denn im hiesigen Institut ist gelegentlich ähnliches beobachtet worden, und auch von anderer Seite sind Beobachtungen über freiwillige Oxydation von Isoxazolinen gemacht worden.[2])

Oximierung des Ketons in *neutraler* Lösung führte zu dem gleichen Isoxazolin, jedoch war die Ausbeute schlechter.

Beiläufig sei bemerkt, daß das Keton mit *Phenylhydrazin* gleichfalls unter Ringschluß reagiert, denn es bildete sich das *1,5-Diphenyl-3-anisyl-pyrazolin*, ein bei 140,5—141,5° schmelzender Körper.

Salzsaures Hydroxylamin liefert mit dem Keton ein *Oxim*, das bei ungefähr 140° schmilzt. Der Schmelzpunkt unserer Präparate war nie ganz scharf, auch wenn die Substanz häufig umkrystallisiert worden war. Versuche, aus den Mutterlaugen ein isomeres Oxim zu isolieren, waren erfolglos. Das *Acetylderivat* der Verbindung besaß den scharfen Schmelzp. 134—135°, jedoch schmolz das aus ihm zurückgewonnene Oxim ähnlich unscharf wie zuvor. Die Ursache dieser Erscheinung soll noch näher ergründet werden. In krystallisiertem Zustand wird das Oxim von wäßrigen Laugen kaum aufgenommen, fällt man es aber aus Alkohol durch Wasser aus und gibt dann etwas Alkali hinzu, so geht es in Lösung, wird jedoch beim Verdünnen mit Wasser größtenteils wieder ausgeschieden. Die saure Natur des Körpers ist also nur schwach ausgeprägt.

[1]) B. 25, 3536 (1892).

[2]) Vgl. z. B. Vorländer und Schoenemann, B. 58, 142 (1925).

Digitized by Google

Durch kochende alkoholisch-wäßrige Lauge wird das Oxim nicht umgelagert; Phosphorpentachlorid verwandelt es in *Zimtsäure-p-anisidid*. Diese Verbindung schmilzt bei 152—153°; die Identifizierung erfolgte durch ein Vergleichspräparat.

Läßt man auf *Benzal-α-brom-p-methoxy-acetophenon* Hydroxylamin und *Alkali* einwirken, so entsteht, auch ohne äußere Wärmezufuhr, glatt in lebhafter Reaktion das *3-Anisyl-5-phenyl-isoxazol* vom Schmelzp. 121°, das Weygand und Bauer[1]) durch längeres Kochen der Mischung erhielten. In *saurer* Lösung gewinnt man dagegen ein *Oxim*, das bei 153° schmilzt. Es löst sich leicht in Laugen, wird aber rasch durch sie verändert (Näheres vgl. unten).

Die Beckmannsche Umlagerung führte zu einem harzigen Produkt, aus dem durch Verseifung *Anissäure* gewonnen wurde.

Das noch nicht bekannte *Benzal-β-brom-p-methoxy-acetophenon* bildet sich leicht beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von Phenyl-anisoyl-acetylen in Eisessig. Es krystallisiert in gelben Blättchen und schmilzt bei 65—66°.

Mit alkalischem Hydroxylamin liefert es augenblicklich das mehrfach genannte *Isoxazol* vom Schmelzp. 121°, mit dem salzsauren Salz ein *Oxim*, das bei 115—116° schmilzt und von wäßrigen Laugen leicht aufgenommen wird. (Über die Geschwindigkeit seiner Zersetzung durch Alkali vgl. unten.) Von Natriumacetat wird es in kochendem Alkohol sehr langsam verändert.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Oxim glatt in das *Anisidid* der *trans-β-Brom-zimtsäure*, das bei 144° schmilzt.

Die wenigen bisher in der Reihe des

Benzal-p-äthoxy-acetophenons

ausgeführten Versuche sind bereits in der vorläufigen Mitteilung beschrieben worden. Erhalten wurden aus dem Keton und alkalischem Hydroxylamin das bereits von Stockhausen und Gattermann dargestellte *3-[p-Äthoxy-phenyl]-5-phenyl-isoxazolin* vom Schmelzp. 107° bis 108°, mit salzsaurem Hydroxylamin dagegen ein gegen 140° schmelzendes *Oxim*, das bei der Beckmannschen Umlagerung zum *p-Phenetidid* der *Zimtsäure* wurde.

---

[1]) A. **459**, 138 (1927).

Digitized by Google

Konfiguration der genannten Oxime.

Wie im vorstehenden gezeigt, liefern alle von uns untersuchten Ketone, sowohl die bromfreien wie die bromhaltigen, in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin Isoxazoline oder Isoxazole, in saurer dagegen Oxime. Bekanntlich ist häufig von zwei raumisomeren Oximen das eine alkalistabil, das andere säurestabil, und entsprechend entsteht je nach der alkalischen oder sauren Reaktion der Lösung bei der Darstellung solcher Oxime die eine oder die andere Form. Daß dies auch für die Oxime ungesättigter Ketone gilt, zeigt u. a. das Beispiel der Mesityloxyd-oxime.

Unsere Beobachtungen legen daher den Schluß nahe, daß aus jenen ungesättigten Ketonen in alkalischer Lösung Oxime entstehen, deren Hydroxyl der Äthylenbindung zugekehrt ist — sie sollen als *syn*-Oxime bezeichnet werden —, und diese Körper sofort in Isoxazoline oder Isoxazol übergehen, während sich in saurer Lösung die raumisomeren *anti*-Oxime bilden, die zu diesem Ringschluß nicht fähig sind. Nach Analogien sollte man allerdings erwarten, daß diese *anti*-Oxime durch andauerndes Kochen mit Laugen in die *syn*-Formen und weiter in Isoxazoline umgewandelt würden, jedoch trifft dies für die bromfreien Oxime nicht zu. Es fragt sich daher, ob der Weg zu den Isoxazolinen tatsächlich über umlagerungsfähige *syn*-Oxime führt.

Ketonreagentien können bekanntlich auf ungesättigte Ketone in verschiedener Weise einwirken: entweder reagiert in üblicher Weise die Aminogruppe des Reagens mit dem Carbonyl unter Wasseraustritt, oder das Reagens lagert sich an die Äthylendoppelbindung an; auch kann beides zusammen geschehen. Hat man ein Keton von der allgemeinen Formel $R-CX=CH-CO-R'$ vor sich (R und R' aliphatisch oder aromatisch, X=H oder OH oder OR), so hängt der Verlauf der Umsetzung mit den verschiedenen Reagentien von 4 Faktoren ab: *erstens* von der Natur des Reagens; *zweitens* vom Grade der Aktivität der Doppelbindung; *drittens* von der Natur von R und namentlich R'; *viertens* von den Versuchsbedingungen, insbesondere davon,

Digitized by Google

ob das freie Reagens mit oder ohne Alkali, oder ein Salz von ihm zur Anwendung kommt.

An einer Reihe von Beispielen ist seinerzeit gezeigt worden[1]), welchen Einfluß diese Faktoren auf die Umsetzung von ungesättigten Ketonen mit *Hydrazinen* haben. Daß für die *Oximierung* ganz ähnliches gilt, geht u. a. aus Untersuchungen von Weygand und Bauer[2]) über Isoxazolsynthesen hervor, doch beurteilen die Forscher u. E. nicht überall die Verhältnisse ganz richtig. Da diese Arbeiten in enger Beziehung zu dem uns beschäftigenden Problem stehen, muß kurz auf sie eingegangen werden.

Weygand u. Bauer stellten fest, daß bei der Einwirkung von Hydroxylamin in neutraler Lösung auf die Methyläther der Enolformen das Anisoyl-acetophenons

$$CH_3O.C_6H_4-C(OCH_3)=CH-CO-C_6H$$

und

$$CH_3O.C_6H_4-CO-CH=C(OCH_3)-C_6H_5$$

nicht Oxime dieser Verbindungen, sondern solche der freien Enolformen des Diketons entstehen. Sie nehmen mit Recht an, daß diese Reaktionen dadurch zustande kommen, daß das Hydroxylamin sich an die Doppelbindung anlagert und darauf Methylalkohol abgespaltet wird. Nur glauben wir, daß die Umsetzung nicht nach dem von den Autoren angenommenen Schema A erfolgt:

A. $$R-\underset{\displaystyle NH.OH}{\underset{|}{C}}(OCH_3)-CH_2-CO-R' \rightarrow R-\underset{\displaystyle NH.OH}{\underset{|}{C}}=CH-CO-R',$$

sondern nach B:

B. $$R-\underset{\displaystyle NH.OH}{\underset{|}{C}}(OCH_3)-CH_2-CO-R' \rightarrow R-\underset{\displaystyle N.OH}{\underset{\|}{C}}-CH_2-CO-R' \rightleftharpoons R-\underset{\displaystyle N.OH}{\underset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}=C-R',$$

denn von anderen Gründen abgesehen erklärt nur die letzte Formel, daß diese Hydroxylamin-derivate durch Spuren von Säuren augenblicklich in Isoxazole verwandelt werden. Daß diese Verbindungen in krystallisiertem Zustand von wäßrigen Laugen nicht aufgenommen werden, steht dieser Auffassung nicht entgegen, da man dieser Erscheinung auch bei Oximen begegnet, für die eine Formulierung als

[1]) Auwers u. Hollmann, B. **59**, 1285 ff. (1926).
[2]) A. **459**, 123 (1927).

Digitized by Google

Hydroxylamino-derivate nicht in Frage kommt, wie z. B. bei dem oben besprochenen Oxim des Benzal-p-methoxy-acetophenons.

Anlagerung von Hydroxylamin statt gewöhnlicher Oximierung erfolgt in diesen Fällen, weil in den betreffenden Ketonen das X des oben gegebenen Formelschemas *Methoxyl* ist und durch dieses bekanntermaßen die Doppelbindung aktiviert, d. h. stärker zur Anlagerung befähigt wird. Außerdem ist R′ ein aromatisches Radikal, wodurch erfahrungsgemäß die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls herabgesetzt wird.

Aus den Ketonen I und Ia

I. $CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$ Ia. $CH_3O.C_6H_4.CH{:}CBr.CO.C_6H_5$

erhielten Weygand und Bauer mit Hydroxylamin und Alkali in methylalkoholischer Lösung des Isoxazol Ib vom Schmelzp. 128°; aus den Ketonen II und IIa

II. $CH_3O.C_6H_4.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$ IIa. $CH_3O.C_6H_4.CO.CBr{:}CH.C_6H_5$

das isomere Isoxazol IIb vom Schmelzp. 121°.

Ib. $CH_3O.C_6H_4.C{:}CH.C.C_6H_5$ (O——N) IIb. $CH_3O.C_6H_4.C.CH{:}CH.C_6H_5$ (N——O)

Den Autoren erscheint dieser, über die Oximstufe führende Verlauf der Reaktionen abnorm, und sie suchen ihn durch die Annahme einer intermediären Bildung gesättigter Dimethyl-acetale von der Form $R'.CO.CH_2.C(OCH_3)_2.R''$ zu erklären. Deren Entstehung erscheint zwar in Hinblick auf die Beobachtungen verschiedener Forscher[1]) möglich, es fragt sich aber, ob sich derartige gesättigte Ketone tatsächlich so rasch mit Hydroxylamin umsetzen, wie es jene gebromten Verbindungen tun. Auf andere Erklärungsmöglichkeiten, die sich bieten, wollen wir hier nicht eingehen, da Weygand und Bauer weitere Versuche zur Aufhellung des Reaktionsverlaufes in Aussicht gestellt haben. Wesentlich für unsere Zwecke ist nur der Nachweis, daß diese Umsetzungen nicht auf einer Anlagerung von Hydroxylamin beruhen, sondern in irgendeiner Phase Oximierung stattfindet.

Weygand und Bauer weisen in ihrer Arbeit auch darauf hin, daß die O-Äther von 1,3-Diketonen nicht immer in der oben dargelegten Weise mit Hydroxylamin reagieren, sondern auch Oxime bilden können. Als Beispiel führen sie den *B-Äther des Benzoylacetons* (III) an, der mit Hydroxylamin das Isoxazol IV liefert[2]):

III. $C_6H_5.C{:}CH.CO.CH_3 \longrightarrow [C_6H_5.C{:}CH.C.CH_3$ (OC_2H_5; OC_2H_5 $N.OH$$]$

$\longrightarrow$ IV. $C_6H_5.C{:}CH.C.CH_3$ (O——N)

[1]) Vgl. z. B. Wieland, B. 37, 1148 (1904); Kohler u. Addinal, Am. Soc. 52, 3728 (1930).

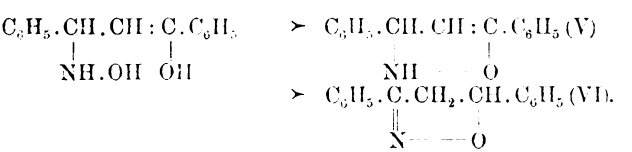
[2]) Weygand, B. 58, 1481 (1925); Claisen, B. 59, 145 (1926).

Digitized by Google

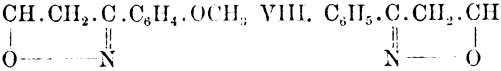
In diesem Fall befindet sich neben dem Carbonyl das kleine Radikal Methyl, während der Äthylenbindung ein Phenyl benachbart ist. Trotz der aktivierenden Wirkung des Äthoxyls vermag unter diesen Umständen das Hydroxylamin leichter am Carbonyl anzugreifen als an der Doppelbindung.

Alle diese Beobachtungen stehen im besten Einklang untereinander und bestätigen die Erfahrungen, die bei der Umsetzung von ungesättigten Ketonen und Hydrazinen gesammelt worden sind.[1])

Wendet man diese Feststellungen auf die von uns untersuchten Ketone an, so ist zu erwarten, daß sie mit Hydroxylamin auch unter wechselnden Bedingungen regelmäßig *Oxime*, nicht Anlagerungsprodukte liefern werden, jedoch mußte dies durch den Versuch bewiesen werden. Beim Stammkörper, dem *Benzal-acetophenon*, läßt sich keine Entscheidung treffen, denn das 3,5-Diphenyl-isoxazolin (VI), das direkt aus dem Oxim hervorgeht, kann sich möglicherweise auch durch Isomerisierung des aus dem Anlagerungsprodukt zunächst entstehenden Isoxazolins V bilden:



Aus diesem Grunde wurden die Versuche mit dem *Benzal-p-methoxy-acetophenon* angestellt, aus dem je nach dem Verlauf der Reaktion entweder das Isoxazolin VII oder VIII entstehen mußte:



Die zu diesen Isoxazolinen gehörenden *Isoxazole* sind bekannt (s. oben) und ihre Struktur ist durch die eingehende Untersuchung von Weygand und Bauer einwandfrei bewiesen. Bei allen Versuchen mit jenem Keton und seinen

[1]) Auffallen könnte höchstens, daß auch die *A-Äther* des Benzoylacetons, $CH_3.CO.CH:C(OR).CH_3$ nach Claisens Beobachtung mit freiem Hydroxylamin primär ganz überwiegend *Oxime* liefern können, obwohl man eher Anlagerung von Hydroxylamin erwarten dürfte. Immerhin findet auch diese in einem gewissen Betrag statt, denn als Nebenprodukt entsteht ein *Dioxim des Diketons*.

Digitized by Google

gebromten Abkömmlingen erhielten wir, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, entweder nach Oxydation des zunächst entstandenen Isoxazolins oder direkt das bei 121° schmelzende Isoxazol, das zu der Verbindung VII gehört. Dem Isomeren vom Schmelzp. 128°, das zu VIII gehört, sind wir niemals begegnet. Danach steht fest, daß die cyclischen Verbindungen auf dem Weg über die Oxime entstehen; diese aber müssen zur Ermöglichung des Ringschlusses in der *syn.*-Form vorliegen.

Der weitere Schluß, daß die beständigen *Oxime der halogenfreien Ketone* die raumisomeren *anti*-Verbindungen darstellen, liegt, wie schon gesagt, nahe, ist aber nicht zwingend. Denn es ist denkbar, daß die *syn.*-Oxime zwar im Augenblick ihrer Bildung, etwa in Form der primären Anlagerungsprodukte R.CH:CH.(HNOH)C(OH).R′ in Isoxazoline übergehen können, in fertigem Zustand aber diese Fähigkeit nicht mehr besitzen. Der Unterschied in der Wirkung von Laugen und Säuren bei der Darstellung der Oxime würde dann darauf hinauslaufen, das die ersten den Ringschluß so begünstigen, daß die Abspaltung von Wasser erst nachträglich erfolgt, während bei Anwesenheit von Säuren sofort aus dem primären Produkt Wasser austritt und der Ringschluß dann unterbleibt. Die Konfiguration der Oxime bleibt somit bei dieser Betrachtungsweise fraglich, denn auch aus der Tatsache, daß das Benzal-acetophenonoxim durch konz. Schwefelsäure in das isomere Isoxazolin verwandelt wird, läßt sich nichts über seine Raumformel entnehmen. Eine sichere Entscheidung wäre möglich, wenn in einem Fall neben einem Isoxazolin 2 Oxime gefunden würden, doch ist dies bis jetzt nicht gelungen.

Das *Dibromid* des *Benzal-acetophenon-oxims* wird so leicht durch Laugen und auch durch Natriumacetat unter Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff in das Diphenylisoxazol verwandelt, daß man zunächst geneigt sein wird, es als ein *syn.*-Oxim anzusehen. Bei der Anlagerung von Brom an das ursprüngliche Oxim hätte dann, wenn man dieses als *anti*-Form auffaßt, ein Konfigurationswechsel stattgefunden. Bedenkt man jedoch, daß bei der Behand-

Digitized by Google

lung des Dibromids mit Alkali möglicherweise zuerst ein Molekül Bromwasserstoff aus der Kette herausgenommen, also das Oxim des Benzal-*α*-brom-acetophenons gebildet wird, so wird jener Schluß zweifelhaft, und die Konfiguration des zweifach gebromten Oxims bleibt fraglich.

Die bemerkenswerte Tatsache, daß das Oxim des *Benzal-α-brom-acetophenons* und dessen *Methoxy-* und *Äthoxy-derivat* im Gegensatz zu den alkalibeständigen Oximen der Stammsubstanzen durch Laugen leicht in cyclische Verbindungen übergeführt werden, drängt ohne weiteres den Gedanken auf, daß dieses unterschiedliche Verhalten auf einer Verschiedenheit der Konfiguration beruht. Darnach wären also die gebromten Verbindungen *syn.-Oxime*. Auch die Betrachtung am Modell führt zu diesem Schluß, denn mögen die zugehörigen Ketone *cis-* oder *trans*-Derivate sein, Ringbildung erscheint nur bei *syn*-Stellung des Hydroxyls zur Doppelbindung möglich. Wir halten daher die Konfiguration der in *α*-Stellung bromierten Oxime für genügend sicher festgestellt.

Wir betonen jedoch ausdrücklich, daß für die bromfreien Oxime nicht das gleiche gilt. Der Unterschied in der Fähigkeit zum Ringschluß braucht nicht notwendigerweise auf einem Gegensatz der Konfigurationen zu beruhen; es ist vielmehr denkbar, daß beide Gruppen von Oximen *syn.*-Derivate sind, zum Ringschluß jedoch aus irgendeinem Grunde die Anwesenheit eines *α*-ständigen Bromatoms erforderlich ist.

Man könnte z. B. vermuten, daß die gebromten Oxime zunächst in Acetylen-derivate umgewandelt werden, die dann in Isoxazole übergehen, denn Oxime mit der Atomgruppierung —C $\equiv$C—C(:N.OH)— gehen erfahrungsgemäß weit leichter in cyclische Substanzen über als entsprechende Körper mit einer Doppelbindung. Jedoch ist diese Annahme wenig wahrscheinlich; außer anderen Gründen spricht namentlich das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit der diese gebromten Oxime und ihre Ketone unter gleichen Bedingungen durch Alkali zersetzt werden, dagegen.

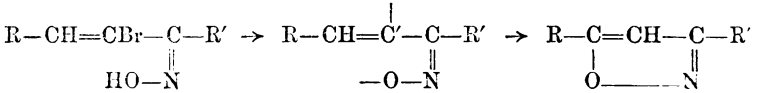
Versuche hierüber wurden u. a. mit dem *Benzal-α-brom-p-methoxy-acetophenon* und seinem *Oxim* angestellt. Hierbei ergab sich beispielsweise folgendes:

Digitized by Google

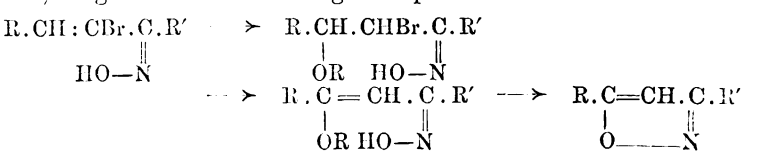
Es waren zersetzt nach	10 Min.	20 Min.	30 Min.	etwa 15 Std.
vom Keton	17%	50%	66%	100%
„ Oxim	86%	95%	95%	95%.[1])

Daß Ersatz des doppelt gebundenen Sauerstoffs durch die Oximido-gruppe die Entstehung einer dreifachen Bindung erleichtern sollte, ist nicht einzusehen.

Eher könnte man sich vorstellen, daß die primäre Reaktion in einer Vereinigung des Bromatoms mit dem Wasserstoff des Hydroxyls besteht, die freiwerdenden Valenzen sich jedoch nicht zu einem unbegünstigten Vierring zusammenschließen, sondern statt seiner sich der beständigere Fünfring des Isoxazols bildet:



Am meisten für sich hat jedoch wohl folgende Erklärung: Dufraisse[2]) und seine Mitarbeiter haben gezeigt, daß in Ketonen von der Form R.CH:CBr.CO.R' die Doppelbindung Alkohole und Basen ebenso leicht anlagert wie die dreifache Kohlenstoffbindung in entsprechenden Acetylenketonen. Nimmt man an, daß die aktivierende Wirkung des Bromatoms auch in den zugehörigen Oximen ganz oder z. T. erhalten bleibt, so wird sich bei der Einwirkung alkoholischer Laugen auf die gebromten Oxime nach dem, was Dufraisse bei den gebromten Ketonen sicher festgestellt hat, folgende Reaktionsfolge abspielen:



Bemerkenswert ist dabei, daß der Ringschluß nicht etwa erst beim Ansäuern erfolgt, sondern bereits in alkalischer Lösung stattfindet.

Wie man sich aber auch im einzelnen den Verlauf der

[1]) Daß statt 100 Proc. nur 95 Proc. gefunden wurden, liegt an der Ungenauigkeit der Methode (s. exper. Teil).

[2]) C. 1924, I 1801; Bl. [3] 35, 530 (1906); [4] 41, 457, 850 (1927).

Digitized by Google

Reaktion vorstellen mag, jedenfalls ist klar, daß nicht jedes *syn*-Oxim eines Chalkons ohne weiteres zum Ringschluß geeignet zu sein braucht, sondern vielleicht erst durch bestimmte Substituenten, in diesem Fall Brom, dazu befähigt wird. Für die Annahme, daß die Oxime der Stammketone *anti*-Derivate sind, bleiben somit nur Wahrscheinlichkeitsargumente übrig.

Ganz anders als die α-Brom-ketone verhält sich das *β-Brom-benzal-p-methoxy-acetophenon-oxim*, denn es ist gegen Alkali wesentlich beständiger, nicht nur im Vergleich zu den Isomeren, sondern auch zu seinem Keton. Letzteres geht aus folgenden Zahlen hervor:

Es waren zersetzt nach	10 Min.	20 Min.	30 Min.	etwa 15 Stdn.
vom Keton . .	95%	95%	—%	95%[1])
„ Oxim . . .	51 „	51 „	68 „	85 „

Für den Vergleich von *α- und β-Brom-oximen* dienten das eben genannte β-Derivat und das Benzal-α-brom-acetophenon-oxim. Unter den gewählten Bedingungen, die von denen der anderen Versuche abwichen (vgl. experim. Teil), erhielt man folgendes Ergebnis:

Es waren zersetzt nach	2 Min.	7 Min.	12 Min.	17 Min.
vom α-Brom-oxim .	10%	45%	70 %	95 %
„ β-Brom-oxim .	11 „	14 „	16,5 „	16,5 „

Mögen auch die Zahlenwerte der drei Paare von Versuchsreihen im einzelnen etwas fehlerhaft sein, so lassen sie doch die charakteristischen Unterschiede in der Beständigkeit der verschiedenen Verbindungen erkennen. Die verhältnismäßig große Widerstandsfähigkeit des in β-Stellung bromierten Oxims, die gegenüber Natriumacetat noch stärker zum Ausdruck kommt, deutet darauf hin, daß die Verbindung ein *anti*-Oxim ist. Allerdings gilt dieser Schluß nur unter der Voraussetzung, daß das zugehörige Keton ein *trans*-Derivat ist. Daß bei der Anlagerung von Brom an Benzal-acetophenone und nachfolgender Abspaltung von Bromwasserstoff Körper von der Raumformel A entstehen, darf als wahrscheinlich bezeichnet werden, denn die

[1]) Vgl. die vorhergehende Anmerkung.

Digitized by Google

Ausgangsmaterialien werden in Analogie zu Zimtsäure, Zimtaldehyd usw. *trans*-Verbindungen sein, aus denen dann nach dem bekannten Schema in α-Stellung bromierte *cis*-Derivate hervorgehen.

A. $\begin{matrix} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ Br-C-CO-C_6H_4.R \end{matrix}$, B. $\begin{matrix} C_6H_5-C-Br \\ \| \\ H-C-CO.C_6H_4.R \end{matrix}$,

C. $\begin{matrix} Br-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-CO.C_6H_4.R \end{matrix}$.

Weniger sicher ist, ob die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Acetylen-ketone in *trans*-Stellung erfolgt, den β-Bromderivaten also die Formel B zukommt. Immerhin hat nach mannigfachen Analogien auch diese Annahme eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich. Dann muß das widerstandsfähige Oxim eine *anti*-Verbindung sein, denn in *syn*.-Stellung müßte es, wie man am Modell erkennt, sehr leicht zu einer Abspaltung von Bromwasserstoff kommen.

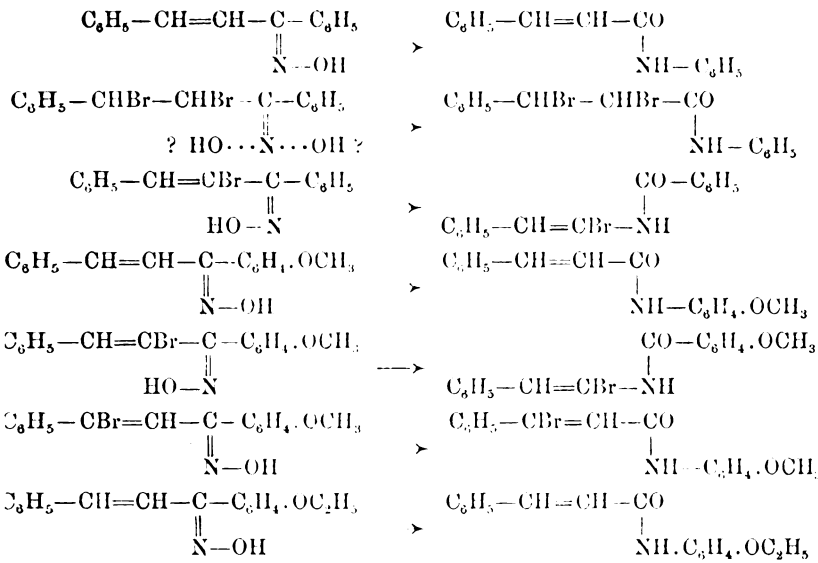
Entstehen dagegen bei den Additionsreaktionen der Ketone mit dreifacher Bindung wider Vermuten *cis*-Verbindungen vom Schema C, dann läßt sich aus dem Verhalten des Oxims gegen Alkali kein sicherer Schluß auf seine Konfiguration ziehen, da nach dem Modell sowohl die *syn*- wie die *anti*-Oxime derartig gebauter Ketone voraussichtlich keine besondere Neigung zur Abspaltung von Bromwasserstoff haben werden.

Es ist daher nötig, die Konfiguration des Benzalacetophenons und seiner Derivate zu bestimmen, um volle Klarheit zu gewinnen.

Verlauf der Beckmannschen Umlagerung.

Stellt man die im Vorstehenden teils festgestellten, teils bis zu einem gewissen Grade als wahrscheinlich zu betrachtenden Konfigurationsformeln der untersuchten Oxime zusammen und setzt daneben die Formeln ihrer nach Beckmann entstehenden Umlagerungsprodukte, die entweder in Substanz isoliert oder an ihren Spaltungsprodukten erkannt wurden, so ergibt sich folgendes Bild:

Digitized by Google



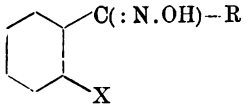
Danach würde die Beckmannsche Umlagerung bei diesen Verbindungen regelmäßig im *alten* Sinne verlaufen. Nur beim Oxim des Benzal-acetophenon-dibromids bleibt dies fraglich, weil dessen Konfiguration vorläufig ungewiß ist. Um die Umlagerungen mit dem Meisenheimerschen Schema in Einklang zu bringen, müßte man entweder all diesen Oximen die umgekehrten Konfigurationsformeln erteilen oder annehmen, daß durch das Beckmannsche Reagens jedesmal zunächst eine Konfigurationsänderung bewirkt werde. Die zweite Vorstellung findet bis jetzt in den Tatsachen nicht den geringsten Anhalt, sie kommt daher als willkürlich vorläufig nicht in Betracht. Was eine Vertauschung der Formeln betrifft, so kann sie zur Zeit für die bromfreien Oxime nicht unbedingt abgelehnt werden, wenn auch irgendwelche Gründe, die von Vorstellungen über die Beckmannsche Umlagerung unabhängig sind, nicht dafür vorliegen. Allenfalls zulässig erscheint die Vertauschung auch bei dem in β-Stellung bromierten Oxim, so lange über die Konfiguration des zugehörigen Ketons noch Unsicherheit herrscht. Dagegen ist sie bei den α-Brom-oximen nicht möglich, ohne in Widerspruch zu den

Digitized by Google

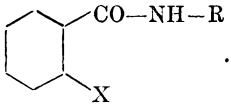
Tatsachen zu geraten. Es bliebe also bestehen, daß die Meisenheimersche Theorie nicht auf alle Fälle zutrifft.

Wir verkennen keineswegs, daß die Beweise für die von uns aufgestellten Konfigurationsformeln zum Teil der wünschenswerten Sicherheit entbehren, aber auf der Gegenseite steht es damit unseres Erachtens nicht besser. Denn neben Fällen, in denen die Meisenheimersche Auffassung der Beckmannschen Reaktion eindeutig bewiesen erscheint, gibt es andere, in denen die neue Anschauung mehr oder weniger anfechtbar ist. Wir können hier nicht das ganze Tatsachenmaterial besprechen und beschränken uns auf ein paar Bemerkungen über die Verhältnisse bei den *Oximen aromatischer und aliphatisch-aromatischer Ketone.*

Bekanntlich lassen sich Oxime von der allgemeinen Formel



wo X ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe sein kann, durch Alkali mehr oder weniger leicht in Indoxazene überführen. Es entspricht allgemeinen Anschauungen, daß der Ringschluß nur oder jedenfalls wesentlich leichter erfolgen wird, wenn das Hydroxyl der Oximidogruppe dem durch X substituierten Benzolkern zugewandt ist. Man wird daher mit Meisenheimer[1]) geneigt sein, in dem leichten Übergang eines solchen Oxims in ein Indoxazen ein Zeichen dafür zu erblicken, daß die betreffende Verbindung in obigem Sinn ein *syn*-Derivat ist. Dann folgt aber weiter, daß bei der Beckmannschen Umlagerung dieser Körper der Platzwechsel nach dem *trans*-Schema erfolgt, denn die Reaktionsprodukte entsprechen der allgemeinen Formel

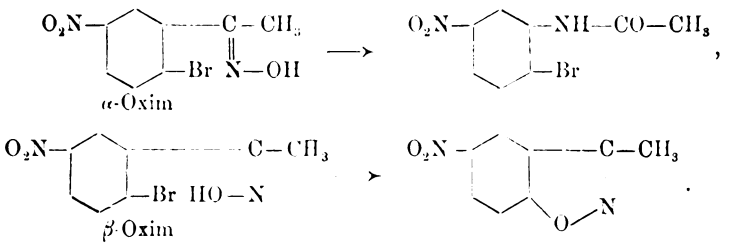


Besonderen Wert legt Meisenheimer auf die Tat-

[1]) B. 59, 289 (1924); A. 446, 205 (1926).

Digitized by Google

sache, daß es ihm gelang, vom *2-Brom-5-nitro-acetophenon-oxim* zwei Formen zu erhalten, von denen die eine — das *α*-Oxim — gegen Alkali recht widerstandsfähig ist und mit Phosphorpentachlorid das *2-Brom-5-nitro-acetanilid* liefert, während die *β*-Form durch Alkali mit größter Leichtigkeit in ein Indoxazen verwandelt wird. Meisenheimer drückt daher diese Beziehungen durch folgende Formeln aus:

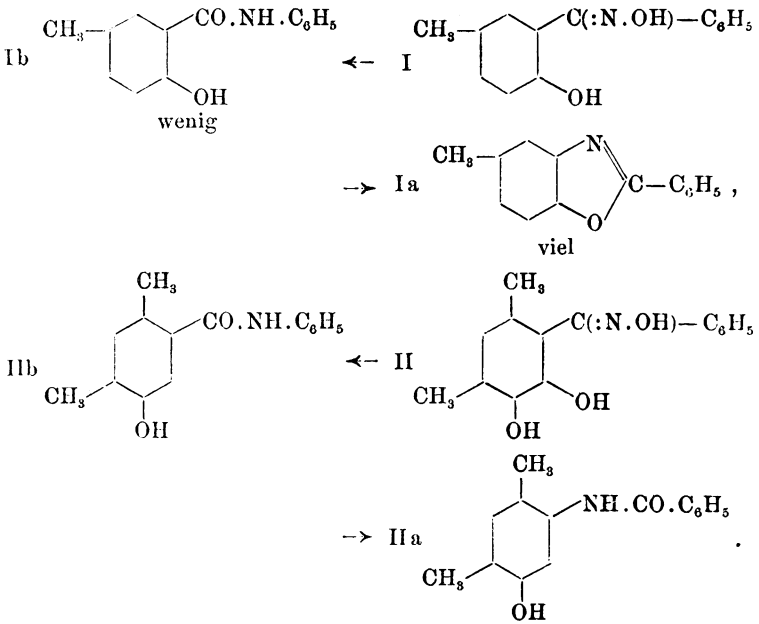


Man würde in der Tat in diesem Fall die Beweisführung für zwingend erachten, wenn nicht gewisse Bedenken hinsichtlich der Natur des *β*-Oxims beständen. Diese Verbindung entsteht nach Meisenheimer bei der Oximierung des Ketons ganz überwiegend (83—87 Proc.), entsprechend der von diesem Forscher aufgestellten Regel, daß *ortho*-Substituenten im allgemeinen das Oximhydroxyl anziehen. Um so auffallender ist, daß diese Form sich schon beim Umkrystallisieren oder beim Ausfällen aus alkoholischer Lösung durch Wasser zum großen Teil, beim Schmelzen vollständig in das *α*-Isomere umlagert, während sie andererseits längeres Erwärmen mit konz. Schwefelsäure verträgt. Anderes kommt hinzu, so daß es erwünscht wäre, wenn die beiden Oxime einer genauen Untersuchung unterzogen würden.

Aber auch wenn man mit Meisenheimer die Raumisomerie und die aufgestellten Formeln jener beiden Oxime als bewiesen ansieht, wird man die Schlüsse, die er aus seinen Beobachtungen zieht, nicht in allen Punkten als gesichert ansehen. Meisenheimer ist überzeugt davon, daß die Beckmannsche Umlagerung — erster Ordnung —, wo sie überhaupt eintritt, ausnahmslos in dem von ihm vertretenen Sinne verläuft. Aber die Tatsachen wider-

Digitized by Google

sprechen unseres Erachtens dieser Ansicht. Es ist bekannt, daß bei der Beckmannschen Reaktion nicht selten beide denkbaren Umlagerungsprodukte nebeneinander auftreten. In den Fällen, in denen die isomeren Formen des betreffenden Oxims dargestellt werden konnten, kann man — ohne es freilich beweisen zu können — annehmen, daß während der Reaktion eine partielle Umlagerung des Ausgangsmaterials stattgefunden habe. Aber wo trotz aller Bemühungen die Auffindung der raumisomeren Form nicht geglückt ist, verliert dieser Erklärungsversuch an Berechtigung. Es wurde seinerzeit auf das Beispiel des Oxims vom *2-Oxy-5-methyl-benzophenon* (I) hingewiesen, bei dem die Beckmannsche Umlagerung doppelsinnig verläuft. Ein ähnliches Beispiel hat Meisenheimer[1]) im *3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon* (II) gefunden, das mit Beckmannschem Gemisch bei 100° viel Substanz IIa und wenig IIb lieferte, beim Erhitzen seines salzsauren Salzes dagegen ausschließlich IIb.



[1]) J. pr. [2] **119**, 321 f. (1928).

Digitized by Google

Beide Oxime sind aber bis jetzt nur in einer Form bekannt.

Daß der Verlauf der Beckmannschen Reaktion, wie im zweiten Beispiel, je nach der Natur des umlagernden Mittels verschieden sein kann, ist gleichfalls eine oft beobachtete Erscheinung. Als charakteristisches Beispiel sei das Verhalten des *Pivalophenon-oxims* angeführt, das mit Eisessig–Salzsäure *Pivalanilsäure-anilid* liefert, mit Phosphorpentachlorid dagegen *Benzonitril*, entstanden aus primär gebildetem *N-tert*-Butyl benzamid oder einem Chlorderivat dieses Körpers.[1])

$$C_6H_5{-}CO{-}NH.C(CH_3)_3 \leftarrow C_6H_5{-}C(:N.OH){-}C(CH_3)_3 \rightarrow C_6H_5.NH.CO.C(CH_3)_3.$$

Daß sich bei einer dieser Reaktionen zwischendurch ein raumisomeres Oxim bildet, kann man kaum als wahrscheinlich bezeichnen.[2])

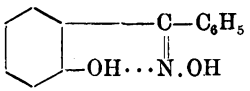
Fußend auf seiner Theorie der Beckmannschen Umlagerung erklärt Meisenheimer, daß die verschieden große Neigung nur in einer Form bekannter Oxime bestimmter, in *ortho*-Stellung substituierter Benzophenone zur Ringbildung, nicht auf andersartige räumliche Lagerung der Oximidogruppe zurückzuführen sei. Das kann in den von ihm untersuchten Fällen zutreffen, aber bewiesen ist es vorläufig nicht. Wenn bei *anti*-Oximen der Übergang in Indoxazene unter den üblichen Bedingungen unmöglich wäre, könnte man aus der Umwandelbarkeit eines Oxims in ein Indoxazen, auch wenn sie nur langsam und schwierig erfolgt, auf die *syn*-Konfiguration der Verbindung schließen. Aber da auch das von Meisenheimer selber als *anti*-Derivat aufgefaßte stabile Oxim des *2-Brom-5-nitro-acetophenons* bei längerem Kochen mit Laugen in ein Indoxazen übergeht, verliert jener Schluß seine Sicherheit.

[1]) Schroeter, B. **44**, 1201ff. (1911).

[2]) Auch wenn man die Entstehung des Benzonitrils auf eine Beckmannsche Umlagerung zweiter Art zurückführt, kommt man zu dem Ergebnis, daß bei den Umwandlungen des Oxims einmal die in *cis*-, das andere Mal die in *trans*-Stellung befindlichen Stücke des Moleküls an der Reaktion beteiligt sind.

Digitized by Google

Noch mehr geschieht dies unseres Erachtens durch die Ansichten, die Meisenheimer über die Oxime von *o-Oxy-benzophenonen* entwickelt hat. Der einfachste Körper dieser Art läßt sich nicht in ein Indoxazen verwandeln, verhält sich aber bei der Beckmannschen Umlagerung so, daß Meisenheimer ihn danach als *syn*-Oxim anzusehen genötigt ist. Er spricht deshalb die Vermutung aus, daß bei diesen Oxyverbindungen der Ringschluß nicht bei *syn*-, sondern gerade bei *anti*-Stellung des Oximido-hydroxyls erfolge und sucht dies durch die Annahme einer Restvalenz-Betätigung des Kern-hydroxyls im Sinne der Formel



verständlich zu machen. Nun geht aber das homologe *2-Oxy-5-methyl-benzophenon-oxim*, obwohl es diesem Schema entsprechen soll, nicht in ein Indoxazen über. Vor allem aber liefert das *anti-2-Brom-5-nitro-acetophenon-oxim* beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge ein Gemisch von 2-Methyl-4-nitro-indoxazen und einem alkalilöslichen Körper, in dem Meisenheimer[1]) ein *Oxim* des *2-Oxy-5-nitro-acetophenons* vermutet. Trifft dies zu, so würde diese Tatsache in stärksten Widerspruch zu jener Meisenheimerschen Hypothese stehen, denn da durch die Nitrogruppe das Hydroxyl reaktionsfähig gemacht ist, sollte ein derartig gebautes Nitro-oxy-benzophenon-oxim nach Meisenheimer mit größter Leichtigkeit ein Indoxazen bilden. In Wirklichkeit findet dagegen dieser Vorgang bei einem *2-Methoxy-5-nitro-benzophenon-oxim* statt, dem Meisenheimer[2]) die *syn*-Konfiguration zuschreibt.

Aus Meisenheimers und anderer Forscher Arbeiten geht hervor, das geringfügige Änderungen im Molekül eines Oxims, beispielsweise Einführung eines Methyls in den Kern oder in kernständiges Hydroxyl, unter Umständen entweder die Konfiguration oder das Verhalten bei der Beckmannschen Reaktion umkehren. Man steht also z. B.

[1]) A. 446, 221 (1926). [2]) a. a. O., S. 219.

Digitized by Google

vor der Frage, ob man annehmen soll, daß im freien *3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon-oxim* das Oximido-hydroxyl vom substituierten Benzolkern abgestoßen, in dessen *Methyläther* aber angezogen wird, oder ob beide Oxime die gleiche, vorläufig unbekannte, Konfiguration besitzen, bei dem einen jedoch die Beckmannsche Umlagerung im alten, bei dem anderen im neuen Sinne verläuft. Meisenheimer entscheidet sich in diesem wie in allen ähnlichen Fällen für die erste Möglichkeit, aber der Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung steht vorläufig aus. Denn der Gedanke, daß die Substituenten eines Benzolkerns auf dessen Beweglichkeit oder Affinitätsbeanspruchung und damit auf sein Verhalten bei der Beckmannschen Umlagerung einen bestimmenden Einfluß ausüben, erscheint ebenso berechtigt, wie die Vorstellung, daß diese Substituenten nach gewissen Regeln die Oximidogruppe anziehen oder abstoßen.

Das große Verdienst Meisenheimers auf dem Gebiet der Oxim-Chemie erblicken wir darin, daß er als Erster experimentell nachgewiesen hat, daß in bestimmten Fällen die Beckmannsche Umlagerung auf einen Platzwechsel in *trans*-Stellung befindlicher Molekülbestandteile hinausläuft. Aber wir halten es für irrig, diesen Vorgang als eine unumstößliche Regel hinzustellen, glauben vielmehr, daß, ähnlich wie bei der Bildung von Äthylenderivaten und bei deren Additionsreaktionen, in räumlicher Hinsicht bald die eine, bald die andere Möglichkeit verwirklicht wird. Die Hauptschwierigkeit, im einzelnen Fall hierüber etwas Sicheres auszusagen, liegt darin, daß über das eigentliche Wesen der Beckmannschen Umlagerung noch immer keine Klarheit herrscht, denn keine der im Laufe der Jahrzehnte aufgestellten Hypothesen hat allgemeine Anerkennung gefunden. So ist auch heute noch die Frage umstritten, ob der Vorgang in einem einfachen Platzwechsel zweier Atomgruppen besteht, oder ob er über irgendwelche — als Moleküle oder Radikale gedachte — Zwischenprodukte verläuft. Es hat stark den Anschein, daß sich überhaupt kein allgemein gültiges Schema für die Beckmannsche Reaktion aufstellen läßt, sondern daß sie, je nach Art des Oxims

Digitized by Google

und des umlagernden Reagens, sich auf verschiedene Weise abspielen kann.

Bei dem derzeitigen Stande der Dinge kann daher nach unserer Meinung die Beckmannsche Umlagerung nicht als Mittel zur Konfigurationsbestimmung dienen. Vielmehr muß man umgekehrt versuchen, auf anderen Wegen die Raumformeln von Oximen sicher zu bestimmen, und auf dieser Grundlage dann die Gesetzmäßigkeiten ermitteln, die den Verlauf jener Umlagerung regeln. Ob und wieweit dann jene interessante Reaktion ein zuverlässiges Hilfsmittel der stereochemischen Forschung sein wird, hängt von dem Erfolg der angedeuteten Untersuchungen ab.

Experimenteller Teil.

I. Umwandlungsprodukte des Benzal-acetophenons.

3, 5-Diphenyl-isoxazolin.

Als man *Benzal-acetophenon*[1]) nach der Vorschrift von Henrich[2]) mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung behandelte, erhielt man das alkaliunlösliche *3, 5-Diphenyl-isoxazolin* vom Schmelzp. 75° und ein etwa 100° höher schmelzendes Gemisch alkalilöslicher Hydroxylaminooxime.[3])

Die Identität des Isoxazolins wurde dadurch festgestellt, daß man es nach Claus mit Chromsäure zum entsprechenden *Isoxazol* oxydierte. Den Schmelzpunkt dieser Substanz fanden wir, wie zahlreiche andere Forscher, bei 140—141°. Die allein abweichende Angabe von Moureu und Brachin[4]), derzufolge der Körper bei der angegebenen Temperatur nur zum Teil schmelzen soll, vollständig erst gegen 190°, konnten wir bei den verschiedenen, von uns dargestellten Präparaten nicht bestätigen.

Benzal-acetophenon-oxim.

Diese Verbindung wurde nach Henrich[5]) mit salzsaurem Hydroxylamin dargestellt. Feine Nädelchen aus verd. Alkohol. Schmelzp. 115° bis 116°, wie angegeben. Leicht löslich in Alkali; lagert leicht Brom an. 0,5 g Oxim in 10 ccm Alkohol wurden mit 10 ccm 2n-Natronlauge 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Ansäuern schied sich das Oxim unverändert wieder aus.

---

[1]) Dargestellt nach Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 234 (1928).
[2]) A. **351**, 179 (1907). [3]) Vgl. Claus, J. pr. [2] **54**, 408 (1893).
[4]) Bl. [3] **31**, 348 (1904). [5]) a. a. O., S. 182.

Digitized by Google

Daß die Beckmannsche *Umlagerung* des Oxims zum *Zimtsäureanilid* führt, hat schon Henrich festgestellt. Wir wiederholten den Versuch genau nach seinen Angaben und fanden alle seine Beobachtungen bestätigt.

Dibromid des Benzal acetophenon-oxims.

Diesen, bereits von Rupe und Schneider[1]) kurz erwähnten Körper erhält man leicht, wenn man eine Lösung des Oxims in Chloroform mit der äquimolekularen Menge Brom im gleichen Mittel versetzt. Das nach kurzer Zeit ausgeschiedene Bromid wird aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, feine Nadeln oder kleine Blättchen vom Schmelzp. 156°; angegeben: 152°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1310 g Subst.: 6,8 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{15}H_{13}ONBr_2$ Ber. Br 41,7 Gef. Br 41,5.

Erhitzte man die Substanz über ihren Schmelzpunkt — etwa auf 160° —, so spaltete sie lebhaft Bromwasserstoff ab. Der Rückstand erwies sich als *3,5-Diphenyl-isoxazol*.

Zu einer siedenden alkoholischen Lösung des Bromids ließ man langsam die konzentrierte wäßrige Lösung von 1 Molg. Natriumacetat tropfen und kochte dann noch 2—3 Stunden unter Rückfluß. Beim Erkalten schied sich unverändertes Ausgangsmaterial ab; aus dem Filtrat gewann man wieder das *Diphenyl-isoxazol* vom Schmelzp. 140°. Genau das gleiche Ergebnis wurde erzielt, als man zu einer kalten alkoholischen Lösung des Bromids allmählich 1 Molg. Ätznatron gab und nach kurzem Stehen den Alkohol im Vakuum verjagte.

Beckmannsche Umlagerung. Beim Zugeben von 0,55 g Phosphorpentachlorid zu einer eisgekühlten ätherischen Lösung von 1 g Oxim löste sich das Chlorid erst nach einiger Zeit auf, nachdem die Flüssigkeit Zimmertemperatur angenommen hatte. Nach einigen Stunden goß man die klare Lösung in Eiswasser, wusch die ätherische Schicht mit Wasser und ließ sie nach dem Trocknen freiwillig eindunsten. Der gelbliche, krystalline Rückstand wurde beim Verreiben mit Methylalkohol weiß und schmolz gegen 100°. Umkrystallisieren aus Benzin (Siedep. 80—90°) änderte den Schmelzpunkt kaum, dagegen stieg er sofort auf 179°, als man die Substanz aus Benzol umkrystallisierte. Feine, farblose Nadeln. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

[1]) B. 28, 965 (1895).

Digitized by Google

0,0593 g Subst.: 0,0586 g AgBr.

$C_{15}H_{13}ONBr_2$ Ber. Br 41,7 Gef. Br 42,1.

Der Körper spaltete beim Kochen mit 30proc. Natronlauge Anilin ab, war also das *Anilid* einer *Dibrom-hydrozimtsäure.*

Benzal-α-brom-acetophenon-oxim.

Das Ausgangsmaterial, das *Benzal-acetophenon-dibromid,* wurde nach J. Wislicenus[1]) dargestellt. Versuche, diese Substanz in das oben beschriebene Oxim oder eine stereoisomere Form von ihm zu verwandeln, hatten keinen Erfolg, denn das Keton blieb auch bei andauerndem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin unverändert.

Auch die Überführung des Dibromids in das *Benzal-α-brom-acetophenon* geschah genau nach den Angaben von Wislicenus.[2]) Die Substanz siedete unter 10 mm Druck bei 230—235°; angegeben: Siedep.$_{12}$ 232—234°.

Die Umwandlung dieses Ketons in das *3,5-Diphenyl-isoxazol* und das *Oxim* vom Schmelzp. 151° ist bereits an anderer Stelle beschrieben worden.[3])

Als man das Oxim mit alkoholischer Lauge 2 Stunden kochte und die Lösung darauf in Wasser goß, schied sich das genannte *Isoxazol* aus.

Man wiederholte den Versuch in der Kälte, indem man 4 g Oxim in Alkohol aufschlämmte, 4 Molg. Ätznatron in wäßriger Lösung zusetzte und das Gemisch über Nacht stehen ließ. Es hatte sich ein krystallines Produkt ausgeschieden, das wiederum das *Isoxazol* vom Schmelzp. 140° war. Da bei weiterem Stehen nichts mehr ausfiel, versetzte man die Mutterlauge unter Eiskühlung tropfenweise mit verd. Salzsäure, filtrierte den entstandenen Niederschlag ab, löste die Substanz in Natronlauge und fällte sie unter guter Kühlung durch Kohlendioxyd wieder aus. Das Produkt war unverändertes Ausgangsmaterial.

Bei einem weiteren Versuch in stärkerer Verdünnung wurde das Oxim über Nacht von der Lauge nicht wesentlich angegriffen.

Ebenso blieb das Oxim unverändert, als man zur siedenden alkoholischen Lösung die wäßrige Lösung von 1 Molg. Natriumacetat tropfen ließ und das Gemisch noch 2—3 Stunden kochte.

---

[1]) A. 308, 223 (1899).

[2]) A. a. O., S. 226. — Daß die Verbindung nicht die von Wislicenus angenommene Formel $C_6H_5.CBr:CH.CO.C_6H_4.OCH_3$ besitzt, sondern das α-Derivat $C_6H_5.CH:CBr.CO.C_6H_4.OCH_3$ ist, ergibt sich aus späteren Untersuchungen und wurde im besonderen durch Kohler und Johnstin [Am. 33, 38 (1905)] bewiesen.

[3]) B. 62, 1322 (1929).

Digitized by Google

Die Beckmannsche Umlagerung, die mit Phosphorpentachlorid in der oben beschriebenen Weise mehrfach durchgeführt wurde, lieferte braune schmierige Produkte. Zur Feststellung ihrer Natur kochte man die aus 2 g Oxim erhaltene Masse 5 Stunden mit 20 ccm Alkohol und 20 ccm 30proc. wäßriger Natronlauge und trieb dann Wasserdampf hindurch. Es ging kein Anilin über. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure nahmen jedoch die Dämpfe eine Säure mit, die den Geruch der Benzoesäure besaß. Man machte das Destillat alkalisch, dampfte ein, zog nach dem Ansäuern mit Äther aus, schüttelte die ätherische Schicht mit Soda durch, säuerte an, nahm wieder in Äther auf, trocknete und verjagte den Äther. Es hinterblieben 0,27 g einer krystallinischen Substanz, die nach dem Abpressen auf Ton und Waschen mit wenig Benzol bei 118°, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 120—121° schmolz und mit reiner *Benzoesäure* keine Depression gab. Danach mußte das Umlagerungsprodukt ein *substituiertes Amid dieser Säure* gewesen sein.

Bei einem Versuch, das Oxim mit Thionylchlorid in einem Gemisch von Äther und Pyridin umzulagern, wurde es unverändert zurückgewonnen.

II. Umwandlungsprodukte des Benzal-p-methoxy-acetophenons.

Bei der Darstellung des Augangsmaterials aus p-Anisol und Zimtsäurechlorid hielt man sich an die Vorschrift von Stockhausen und Gattermann.[1]) Es empfiehlt sich, den als Lösungsmittel verwendeten Schwefelkohlenstoff vorsichtig im Vakuum abzudestillieren oder freiwillig verdunsten zu lassen, da sonst, namentlich bei Verarbeitung größerer Mengen, leicht Verharzung eintritt. Schmelzp. 106° bis 107°, wie angegeben.

1, 5-Diphenyl-3-p-anisyl-pyrazolin.

2 g Benzal-p-methoxy-acetophenon in wenig Alkohol wurden mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin und 1 ccm Eisessig einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Reaktionsprodukt krystallisierte man aus Alkohol um. Feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 140,5—141,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

0,1014 g Subst.: 7,9 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{22}H_{20}ON_2$ Ber. N 8,5 Gef. N 8,7.

Der Körper lieferte bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Essigsäure kein Anilin; seine Lösung in konz. Schwefelsäure wurde durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Es war somit kein Phenylhydrazon, sondern das in der Überschrift genannte *Pyrazolin*.

[1]) B. 25, 3536 (1892).

Digitized by Google

3-p-Anisyl-5-phenyl-isoxazolin.

Als man auf das Keton Hydroxylamin in alkalischer Lösung nach den Angaben von Stockhausen und Gattermann (a. a. O.) einwirken ließ, erhielt man nicht ein Produkt vom Schmelzp. 122—123°, sondern eine Verbindung, die konstant bei 104,5—105,5° schmolz. Daß die höher schmelzende Substanz vermutlich das 3-Anisyl-5-phenyl-isoxazol war, wurde bereits oben gesagt. Das von uns erhaltene *Isoxazolin* krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen und ist in Laugen unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in Äther und Benzol.

0,1049 g Subst.: 5.3 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$ Ber. N 5.5 Gef. N 5,8.

Daß der Körper kein Oxim war, ergab sich daraus, daß er kein Brom anlagerte, mit Chlorwasserstoff in Benzol kein Salz lieferte und beim Kochen mit Salzsäure unverändert blieb.

3-p-Anisyl-5-phenyl-isoxazol.

Man kochte das eben beschriebene Isoxazolin in Eisessig mit Chromsäure und goß dann in verd. Salzsäure. Nach einiger Zeit schied sich eine krystallinische Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol bei 120° schmolz und gemischt mit *3-Anisyl-5-phenyl-isoxazol* anderer Herkunft keine Schmelzpunktserniedrigung aufwies. Auch im Äußeren und in ihren Löslichkeitsverhältnissen glichen sich die beiden Präparate.

0,1340 g Subst.: 6,8 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$ Ber. N 5,6 Gef. N 5,8.

Von den verschiedenen Präparaten dieses Isoxazols, die wir im Laufe unserer Untersuchung erhielten, wurde eines aus *p-Anisoyl-phenylacetylen* gewonnen. Wir stellten dieses Keton nach Stockhausen und Gattermann[1]) aus Phenyl-propiolsäurechlorid und Anisol dar und fanden seinen Schmelzpunkt, wie von diesen Autoren und Watson[2]) angegeben, bei 100°. Dagegen erhielten Staudinger und Kon[3]) nach dem gleichen Verfahren ein Präparat, das bei 90—91° schmolz, und auch Weygand und Bauer[4]) geben diesen Schmelzpunkt für ein Präparat an, das sie aus Natrium-phenylacetylen und Anisoylchlorid gewannen.

Die folgenden Versuche lehnen sich eng an ähnliche Versuche von Weygand und Bauer (a. a. O.) an und bestätigten sie.

Als das Keton mit salzsaurem Hydroxylamin und 1 Tropfen konz. Salzsäure in absol. Alkohol gekocht wurde, entstand glatt das *3-Anisyl-5-phenyl-isoxazol* vom Schmelzp. 121°. Ließ man dagegen freies

[1]) A. a. O., S. 3538. [2]) Soc. **85**, 1319 (1904).
[3]) A. **384**, 126 Anm. (1911). [4]) A. **459**, 141 (1927).

Digitized by Google

Hydroxylamin in neutraler Lösung einige Stunden auf das Keton in der Kälte einwirken so bekam man ebenso glatt das isomere *3-Phenyl-5-anisoyl-isoxazol*, das, wie in der Literatur angegeben, bei 127—128° schmolz. Dagegen blieb das Keton unverändert, als seine alkoholische Lösung einige Tage mit essigsaurem Hydroxylamin stehen blieb.

Benzal-p-methoxy-acetophenon-oxim.

Dieser Körper bildet sich, wenn man das Keton mit salzsaurem Hydroxylamin umsetzt. Beispielsweise kochte man 10 g Keton und 6 g salzsaures Hydroxylamin 10 Stunden in 200 ccm absol. Alkohol, der mit 1 Tropfen Salzsäure versetzt war, destillierte den Alkohol dann ab und goß den Rückstand in Wasser. Das anfangs ölige Oxim erstarrte bald und wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Bei späteren Versuchen krystallisierte man das Produkt erst aus Methylalkohol und zum Schluß aus Benzol um.

Die Ausbeute an Rohprodukt war regelmäßig gut, doch war stets häufiges Umkrystallisieren erforderlich, um einigermaßen scharf und konstant schmelzende Präparate zu gewinnen, und dadurch schrumpfte die Menge sehr zusammen. Ganz scharf schmelzende Präparate haben wir nicht erhalten; in der Regel lag zum Schluß der Schmelzpunkt in der Nähe von 140°, z. B. bei 138—140° oder 140—142° usw. Dabei machten die in glänzenden Blättchen krystallisierenden Präparate einen durchaus einheitlichen Eindruck. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwer in Benzin. Die mit Alkohol befeuchtete Substanz wird von Laugen aufgenommen, scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

0,1720 g Subst.: 8,3 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,5 Gef. N 5,5.

Acetylderivat. Man erwärmte das Oxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad, verrieb dann mit Eis und fester Soda und krystallisierte die erstarrte Masse aus Alkohol um. Ausbeute: fast quantitativ. Feine Nadeln vom Schmelzp. 134° bis 135°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

0,1197 g Subst.: 5,0 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$ Ber. N 4,7 Gef. N 4,6.

Verrieb man die Acetylverbindung mit Natronlauge und Alkohol, so ging sie im Laufe einiger Stunden mehr oder weniger vollständig in Lösung. Säuerte man das Filtrat mit verd. Essigsäure an, so schied sich das ursprüngliche Oxim wieder aus, jedoch war sein Schmelzpunkt nicht besser geworden, obwohl das Acetylderivat völlig scharf und konstant schmolz.

Digitized by Google

Als eine Probe des *Oxims* 10 Stunden mit wäßrig-alkoholischer *Natronlauge* gekocht worden war, fiel beim Ansäuern ein Niederschlag, der zwischen 112° und 120° schmolz. Eine Mischung mit reinem Oxim schmolz bei 117—122°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol war der Schmelzpunkt auf 135—137° gestiegen. Eine wesentliche Veränderung hatte das Oxim somit anscheinend nicht erlitten.

Beckmannsche Umlagerung. Behandlung des Oxims mit Phosphorpentachlorid in der üblichen Weise lieferte in guter Ausbeute eine Substanz, die nach je einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Benzol konstant bei 152—153° schmolz. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Präparat von *Zimtsäure-p-anisidid*, das man aus dem Säurechlorid und der Base in ätherischer Lösung dargestellt hatte. Auch die Mischprobe bewies die Identität der beiden Präparate. Lange, feine Nadeln aus Benzol. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol und Ligroin.

0,1106 g Subst.: 5,3 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,5 Gef. N 5,3.

Benzal-α-brom-p-methoxy-acetophenon.

Man lagerte zunächst an das Stammketon in Chloroform unter Kühlung ein Molekül Brom an, destillierte das Lösungsmittel im Vakuum ab, verrieb den festen Rückstand mit einer Lösung von Natriumthiosulfat und Wasser und krystallisierte zum Schluß das *Dibromid* einmal aus Alkohol um. Schmelzp. 157—159°; Stockhausen und Gattermann: 158—159°.

Schon Weygand und Bauer[1]) haben das Dibromid in das *Benzal-α-brom-p-methoxy-acetophenon* übergeführt, indem sie es unter verschiedenen Bedingungen mit methyl- oder äthylalkoholischem Alkali behandelten. Sie erhielten hierbei teils ölige, teils feste Produkte; welche Eigenschaften das reine Keton besitzt, bleibt nach ihren Versuchen zweifelhaft.[2])

Wir kochten das Dibromid zur Entziehung von Bromwasserstoff 5 Stunden in absol. Alkohol mit der äquimole-

[1]) A. 459, 107 (1927).

[2]) In einer soeben erschienenen Arbeit (Am. Soc. 52, 3736 [1930]) teilen Kohler und Addinale mit, daß der von Weygand und Bauer erhaltene Körper vom Schmelzp. 105—107° das reine *Benzal-α-brom-p-methoxy-acetophenon* ist, ihre Substanz vom Schmelzp. 126° dagegen die Verbindung $C_6H_5.CH(OCH_3).CHBr.CO.C_6H_3.OCH_3$.

Digitized by Google

kularen Menge Kaliumacetat, arbeiteten in der üblichen Weise auf und rektifizierten das Keton zum Schluß im Vakuum. Unter 13 mm Druck ging es bei 250—253° als sehr zähes, goldgelbes Öl über, das auch bei längerem Aufbewahren nicht erstarrte.[1]) Die Ausbeute betrug 56 Proc. der Theorie.

0,1346 g Subst.: 0,0794 g AgBr.

$C_{16}H_{13}O_2Br$ Ber. Br 25,2 Gef. Br 25,1.

Als man das einfach gebromte Keton in alkoholischer Lösung mit der 3fach molekularen Menge Hydroxylaminchlorid und der 6fach molekularen Menge Ätznatron versetzte, erwärmte sich das Gemisch stark, und das Reaktionsprodukt krystallisierte sofort aus. In rohem Zustand schmolz die Substanz bei 115—118°, einmal aus Alkohol umkrystallisiert bei 121° und hielt die Mischprobe mit 3-*Anisyl-5-phenyl-isoxazol* aus.

Benzal-α-brom-p-methoxy-acetophenon-oxim.

Wurde aus dem Keton und salzsaurem Hydroxylamin in derselben Weise wie die anderen Oxime dargestellt. Man nahm das schmierige Produkt in Äther auf, wusch mit Wasser, trocknete und verjagte den Äther. Der anfangs ölige Rückstand erstarrte beim Verreiben mit Methylalkohol zu einer krystallinischen Masse, deren Gewicht etwa 15 bis 20 Proc. der theoretischen Ausbeute ausmachte, jedoch ließen sich aus der Mutterlauge weitere Mengen gewinnen. Das *Oxim* krystallisierte aus Methylalkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 153°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Äther, Alkohol und Ligroin. Von wäßerigen Laugen wird die trockene Substanz nicht aufgenommen, fällt man sie aber aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser aus, so löst sie sich auf Zusatz von Alkali auf.

0,1073 g Subst.: 0,0616 g AgBr.

$C_{16}H_{14}O_2N$ Br Ber. Br 24,1 Gef. Br 24,4.

[1]) Auch die von Weygand und Bauer gewonnenen Präparate blieben mitunter klar und durchsichtig.

Digitized by Google

Um die Geschwindigkeit der Zersetzung durch Alkali zu ermitteln und mit der des zugehörigen Ketons zu vergleichen, löste man ungefähr gleiche Mengen beider Substanzen in je 20 ccm Alkohol auf, fügte je 5 ccm 5-proc. alkoholische Kalilauge hinzu und bestimmte in gleichen Zeitabständen in je 5 ccm der Mischungen die Menge der entstandenen Bromwasserstoffsäure durch Titration mit $n/_{10}$-Silbernitratlösung.

	Angewandte Substanzmenge	Verbrauchte Menge Silbernitratlösung nach			
		10 Min.	20 Min.	30 Min.	etwa 15 Std.
Keton . .	0,0956 g	0,5 ccm	1,5 ccm	2,0 ccm	3,00 ccm
Oxim . .	0,0960 „	2,5 „	2,75 „	2,75 „	2,75 „

Aus diesen Daten sind die im theoretischen Teil angegebenen prozentualen Werte der Zersetzung berechnet. Wenn sich für das Oxim als Endwert nur 95 Proc. statt 100 Proc. ergeben, so liegt dies an der Ungenauigkeit der Methode, zumal die unvermeidlichen kleinen Versuchsfehler bei der Berechnung der Prozentzahlen mit 5 multipliziert werden.

Beckmannsche Umlagerung. 1,7 g reines Oxim wurden in Äther aufgeschlämmt und allmählich mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid versetzt, wobei sich alles auflöste. Die übliche Aufarbeitung führte zu einem braunen, schmierigen Produkt, das man 4 Stunden mit 50 ccm 30-proc. wäßrig-alkoholischer Natronlauge kochte. Anilin trat hierbei nicht auf. Man verdünnte darauf mit Wasser, säuerte an, ätherte aus und schüttelte den Auszug mit Sodalösung durch. Beim Ansäuern schied sich eine Säure krystallin aus, die roh bei 175—176°, einmal aus Wasser umkrystallisiert bei 182—183° schmolz und sich auch durch die Mischprobe als *Anissäure* erwies. Die Ausbeute betrug 0,32 g.

Der gleiche Umlagerungsversuch wurde auch mit ungereinigtem, öligem Oxim ausgeführt und lieferte ebenfalls — in guter Ausbeute — *Anissäure.*

β-Brom-benzal-p-methoxy-acetophenon.

Man leitete in eine Lösung von Phenyl-anisoyl-acetylen in Eisessig unter Kühlung Bromwasserstoff bis zur Sättigung ein. Die Anlagerung erfolgte augenblicklich. Beim Eingießen in Eiswasser schied sich das Reaktionsprodukt

Digitized by Google

erst schmierig aus, erstarrte aber bald krystallin und wurde nach dem Waschen und Trocknen aus Ligroin (Siedep. 80° bis 90°) umkrystallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmelzp. 65° bis 66°. Leicht löslich in organischen Mitteln mit Ausnahme von Petroläther.

0,1063 g Subst.: 0,0633 g AgBr.

$C_{16}H_{13}O_2Br$ Ber. Br 25,2 Gef. Br 25,3.

Wurde eine alkoholische Lösung des Ketons mit Hydroxylamin und überschüssigem Alkali etwa 2 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, so schieden sich beim Erkalten in reichlicher Menge die glänzenden Blättchen des bei 121° schmelzenden *3-Anisyl-5-phenyl-isoxazols* aus.

β-Brom-benzal-p-methoxy-acetophenon-oxim.

Wurde nach der oben beschriebenen Arbeitsweise aus dem Oxim und salzsaurem Hydroxylamin gewonnen. Da das Rohprodukt ölig blieb, nahm man es in Äther auf, wusch, trocknete und verjagte den Äther. Der zähe, braune Rückstand verwandelte sich beim Verreiben mit Ligroin (Siedep. 80—90°) in ein hartes Pulver, das man aus dem gleichen Mittel umkrystallisierte. Weiße, flache Nadeln vom Schmelzp. 115—116°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin. Verhält sich gegen Laugen ähnlich wie das isomere α-Brom-derivat, ist jedoch im allgemeinen etwas löslicher in ihnen. Ausbeute: etwa 50 Proc. d. Th.

0,0938 g Subst: 0,0526 g AgBr.

$C_{16}H_{14}O_2NBr$ Ber. Br 24,1 Gef. Br 23,9.

In derselben Weise wie beim α-Bromderivat wurde die *Geschwindigkeit der Zersetzung durch Alkali* sowohl bei diesem *Oxim* wie beim zugehörigen *Keton* festgestellt.

	Angewandte Substanzmenge	Verbrauchte Menge Silbernitratlösung nach			
		10 Min.	20 Min.	30 Min.	etwa 15 Std.
Keton . .	0,0500 g	1,5 ccm	1,5 ccm	— ccm	1,5 ccm
Oxim . .	0,0978 „	1,5 „	1,5 „	2,0 „	2,5 „

Die im theoretischen Teil mitgeteilten Zahlen, welche die ungleiche Zersetzungs-Geschwindigkeit des *α-Brom-*

Digitized by Google

benzal-acetophenon-oxims und des *β-Brom-benzal-p-methoxy-acetophenon-oxims* veranschaulichen, beruhen auf folgenden Versuchen:

Ungefähr gleiche Mengen der beiden Oxime löste man in je 7 ccm Alkohol, fügte je 2 ccm 2-proc. wäßrige Natronlauge und je 1 ccm Wasser und titrierte dann in gleichen Zeitabständen mit Silbernitratlösung je 2 ccm der Gemische.

	Angewandte Substanzmenge	Verbrauchte Menge Silbernitratlös. nach			
		2 Min.	7 Min.	12 Min.	17 Min.
α-Brom-oxim	0,3023 g	0,2 ccm	0,9 ccm	1,4 ccm	1,9 ccm
β-Brom-oxim	0,3012 „	0,2 „	0,25 „	0,3 „	0,3 „

Während die Zersetzung der α-Verbindung rasch und stetig fortschritt, kam die Reaktion bei dem β-Derivat bald praktisch zum Stillstand.

Daß aus dem β-Brom-benzal-p-methox-acetophenon bei der Einwirkung von Laugen ebenso wie aus dem α-Derivat *3-Anisyl-5-phenyl-isoxazol* (121°) entsteht, versteht sich von selbst, wurde aber auch durch den Versuch bewiesen. Arbeitet man in genügender Konzentration, so scheiden sich aus der alkoholisch-alkalischen Lösung beim Stehen allmählich die glänzenden Blättchen des Isoxazols aus.

Dagegen wird das Oxim durch Natriumacetat auch in der Hitze wenig angegriffen, denn als 0,5 g Oxim in 30 ccm absolutem Alkohol mit der äquimolekularen Menge frisch geschmolzenen Natriumacetates 5 Stunden gekocht wurden, gewann man das Oxim zum allergrößten Teil unverändert zurück. Eine Titration ergab, daß nur etwa 4 Proc. des Materials zersetzt waren.

Beckmannsche Umlagerung. Bei der Behandlung des Oxims mit Phosphorpentachlorid krystallisierte 1 Teil des Reaktionsproduktes bereits beim Stehen aus der ätherischen Lösung aus; das Filtrat wurde in bekannter Weise aufgearbeitet und lieferte weitere Mengen der gleichen Substanz. Feine farblose Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 144°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol, Äther und Benzol.

Digitized by Google

0,0901 g Subst.: 0,0500 g AgBr.

$C_{16}H_{14}O_2NBr$ Ber. Br 24,1 Gef. Br 23,6.[1])

Da man in der Verbindung das *p-Anisidid* einer *β-Brom-zimtsäure* vermutete, stellte man, um ein Vergleichspräparat zu gewinnen, nach der Vorschrift von Sudborough und Thomson[2]) die β-Bromzimtsäure vom Schmelzp. 133—134° dar, verwandelte diese durch Thionylchlorid in ihr Chlorid und ließ auf das Rohprodukt in ätherischer Lösung die zweifach molekulare Menge p-Anisidin einwirken. Das Reaktionsprodukt, ein Gemisch von feinen Nadeln und einer schmierigen Masse, wurde aus Benzol umkrystallisiert und schmolz dann bei 134—136°. Leider erlaubte die geringe Menge kein weiteres Umkrystallisieren. Da aber ein Gemisch der beiden Präparate keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte, ist an ihrer Identität kaum zu zweifeln, doch soll dies noch nachgeprüft werden.

III. Umwandlungsprodukte des Benzal-p-äthoxy-acetophenons.

Die bisher von uns mit diesem Keton angestellten Versuche sind bereits an anderer Stelle[3]) beschrieben worden. Nachzutragen ist nur die Darstellung seines *Dibromids*, das als Ausgangsmaterial für die Untersuchung gebromter Oxime dienen sollte. Zum Keton, das in wenig Chloroform gelöst war, ließ man im Sonnenlicht eine Lösung von Brom im gleichen Mittel tropfen. Unter leichter Erwärmung wurde das Brom rasch aufgenommen, und nach einigem Stehen schied sich das Bromid aus. Kleine Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 151—152°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,1078 g Subst.: 5,2 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{17}H_{16}O_2Br_2$ Ber. Br 38,8 Gef. Br 38,6.

Die weitere Untersuchung steht noch aus.

---

[1]) Analyse von Herrn Dr. Wolter.

[2]) Soc. 83, 1160 (1903). [3]) B. 62, 1320 (1929).

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (V): Über substituierte Zimtaldoxime und Zimtsäurenitrile;

von *Karl v. Auwers* und *Maria Seyfried.*

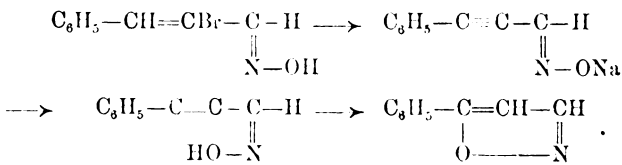
Nur in vereinzelten Fällen hat man bis jetzt aus Aldoximen die Produkte einer Beckmannschen Umlagerung erster Art, also ein primäres oder sekundäres Säureamid, erhalten, denn die Einwirkung der üblichen Agentien führt in der Regel zu Nitrilen. Die größere oder geringere Neigung zur Bildung dieser Substanzen spielt bekanntlich bei der Bestimmung der Konfiguration von Nitrilen eine ausschlaggebende Rolle. Entsprechend den von I. Wislicenus vertretenen allgemeinen Anschauungen, nahm man dabei bis vor kurzem als Leitregel an, daß die Wasserabspaltung bei Nachbarstellung von Wasserstoff und Hydroxyl leichter erfolge als bei *trans*-Anordnung. Diese Ansicht ist jedoch durch Arbeiten von Meisenheimer[1]) und Brady[2]) erschüttert worden; insbesondere vergleicht Meisenheimer die leichte Nitrilbildung bei Aldoximen mit dem gleichen Vorgang bei gewissen Ketoximen und faßt sie im Sinne Werners[3]) als Beckmannsche Umlagerung zweiter Art auf, bei der jedoch im Gegensatz zu Werners Ansicht die Wasserbildung aus der *trans*-Stellung heraus erfolgen soll.

Im Anschluß an die in der voranstehenden Mitteilung besprochenen Versuche haben auch wir uns etwas mit diesem Problem beschäftigt. Wir knüpften dabei an die Untersuchung von Auwers und Ottens[4]) über das *Oxim des α-Brom-zimtaldehyds* an. Es bestätigte sich, daß diese Verbindung durch vorsichtige Behandlung mit Laugen in das bei 108° schmelzende *Oxim* des *Phenyl-propiolaldehyds* verwandelt werden kann. Da diese Verbindung schon durch

[1]) A. 446, 205 (1926).
[2]) Soc. 127, 1357 (1925).
[3]) B. 37, 4295 (1904).
[4]) B. 58, 2060 (1925).

Digitized by Google

Spuren von Alkali in 5-Phenyl-isoxazol übergeführt wird, ist ihre Entstehung in der alkalischen Lösung nur so zu erklären, daß hierbei zunächst das Natriumsalz der raumisomeren Form des Oxims entsteht. Beim Ansäuern mit Mineralsäure lagert sich dann das freie Oxim unter dem Einfluß dieser Säuren sofort in das Isomere um:



Ob vielleicht mit Hilfe von Kohlensäure aus dem Natriumsalz das labile *syn*[1])-Oxim erhalten werden kann, soll noch geprüft werden.

Aus diesen Tatsachen ist schon früher gefolgert worden, daß das bekannte α-Brom-zimtaldoxim vom Schmelzp. 144° wahrscheinlich ein *syn* Oxim sei. Nach den Ergebnissen der in der voranstehenden Arbeit mitgeteilten Untersuchung darf nunmehr dieser Schluß als gesichert angesehen werden, denn der Unterschied in der Widerstandsfähigkeit gegen Alkali zwischen den dort beschriebenen bromierten Ketoximen und dem Brom-zimtaldoxim ist so groß, daß man für das Oximidohydroxyl in diesen Substanzen nicht die gleiche Lage annehmen kann. Beispielsweise spaltet das Benzal-α-brom-p-methoxy-acetophenon-oxim binnen 20 Minuten sein gesamtes Brom ab, während vom Aldoxim in dieser Zeit nur ein geringer Teil zersetzt wird. Da dieses Verhalten des Ketoxims nur bei Nachbarstellung des Hydroxyls zum gebromten Äthylenrest verständlich ist, bleibt für das Aldoxim die entgegengesetzte Lage, d. h. *syn*-Stellung zum Aldehyd–Wasserstoff übrig; beide Versuchsreihen stützen sich gegenseitig.

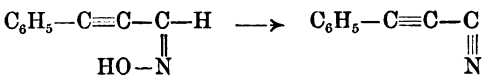
Nach den früheren Anschauungen sollte ein Aldoxim von solcher Konfiguration leicht in ein Nitril übergehen. In Wirklichkeit ist aber die Substanz recht beständig, denn sie bildet nicht nur, wie seinerzeit berichtet wurde, bei

[1]) *syn-* und *anti-* beziehen sich in dieser Arbeit auf die Lage des Hydroxyls zum Aldehyd–Wasserstoff.

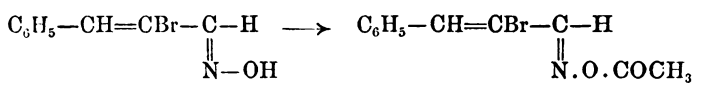
Digitized by Google

gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung, sondern auch bei andauerndem Erhitzen auf dem Wasserbad findet keine Umwandlung in das Nitril statt. Erst wenn das Gemisch gekocht wird, entsteht das bereits beschriebene ölige *α-Brom-zimtsäure-nitril* vom Siedepunkt$_{15}$ 144—145°.

Man hat also im Gegensatz zur alten Theorie die Umsetzungen



und



Um zu prüfen, ob das gebromte Zimtaldoxim der Beckmannschen Umlagerung fähig sei, behandelte man es mit Phosphorpentachlorid. Hierbei entstand an Stelle des erwähnten Nitrils ein fester, bei 33 – 35° schmelzender Körper, dessen charakteristischer Geruch ebenso wie seine sonstigen Eigenschaften erkennen ließen, daß er kein Säureamid, sondern vermutlich ein *isomeres Nitril* war. Man verwandelte daher die beiden stereoisomeren *α*-Brom-zimtsäuren über ihre Chloride und Amide [1]) in die Nitrile und erhielt aus der *cis*-Säure ein Öl, das in allen Konstanten mit dem alten, flüssigen Brom-zimtsäure-nitril übereinstimmte; aus der *trans*-Säure dagegen das neue, feste Nitril.

Diese Beobachtungen sind ohne weiteres verständlich, wenn man den bekannten *α*-Brom-zimtaldehyd vom Schmelzpunkt 73° als ein Derivat des *cis-Zimtaldehyds* auffaßt. Bei der Oximierung bleibt die Konfiguration unverändert; ebenso bei der Umwandlung des Oxims in das Nitril durch Essigsäureanhydrid. Unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid findet dagegen Umlagerung in die *trans*-Form statt. Eine ähnliche Beobachtung machten wir beim *Amid*, denn wenn wir die Umsetzung des *α*-Brom-*cis*-zimtsäure-chlorids

[1]) Für freundliche Überlassung von Vergleichspräparaten dieser Amide sagen wir Herrn R. Stoermer besten Dank.

Digitized by Google

mit Ammoniak nicht sehr vorsichtig vornahmen, erhielten wir statt des zugehörigen *cis*-Amids das *trans*-Derivat.

Daß bei der Halogenierung einer Äthylenverbindung in α- oder β-Stellung normalerweise ein Derivat mit umgekehrter Konfiguration entsteht, ist bekannt und läßt sich theoretisch ableiten.[1]) Meist bildet es sich jedoch nicht ausschließlich, sondern wird von dem Raumisomeren begleitet. Auch bei der Anlagerung von Brom an Zimtaldehyd scheinen nach den Angaben von Straus[2]) zwei isomere Dibromide zu entstehen, doch liefern sie beide — allerdings in verschiedener Ausbeute — den bis jetzt allein bekannten α-Bromzimtaldehyd. Unter bestimmten Arbeitsbedingungen kann die Ausbeute an diesem Produkt der theoretischen nahe kommen.[3]) Das stereoisomere α-Bromderivat ist bis jetzt noch nicht aufgefunden worden.

Schon Naar[4]), der auf Veranlassung von Zincke die Einwirkung von Chlor auf Zimtaldehyd untersuchte, wies darauf hin, daß das von ihm erhaltene α-Chlorderivat sich, ebenso wie die entsprechende Bromverbindung, von einer isomeren Form des Zimtaldehyds ableiten müsse. Da die beiden halogenierten Aldehyde durch Erhitzen mit Chromsäure zu α-Chlor-(brom)-*trans*-zimtsäure oxydiert werden, kam er zu dem Schluß, daß das Ausgangsmaterial, der gewöhnliche Zimtaldehyd, in die *cis*-Reihe gehöre. So folgerichtig dieser Schluß erscheint, wird man doch seine Richtigkeit bezweifeln und eher vermuten, daß bei der Oxydation der Aldehyde eine Konfigurationsänderung eingetreten ist. Wir haben deshalb die Oxydation des Brom-zimtaldehyds unter milderen Bedingungen — mit alkalischer Silberlösung in der Kälte — wiederholt, jedoch mit demselben Ergebnis. Auch als eine Lösung des Aldehyds mit Sauerstoff geschüttelt wurde, entstand wiederum die α-Brom-*trans*-zimtsäure vom Schmelzp. 130°. Bemerkt sei übrigens, daß dieser Versuch nur einmal gelang; bei mehrfacher Wieder-

[1]) Vgl. Auwers und Wissebach, B. **56**, 722 (1923).
[2]) B. **42**, 2876 (1909).
[3]) Vgl. z. B. Weigand, Diss. Kiel 1902, S. 17.
[4]) B. **24**, 244 (1891).

Digitized by Google

holung blieb der Aldehyd unverändert. Welche katalytischen Einflüsse das erste Mal die Reaktion ermöglicht haben, konnten wir nicht ergründen.

Dieser Konfigurationswechsel beim Übergang vom Aldehyd zur Säure scheint mit einer gewissen Regelmäßigkeit einzutreten, denn der *α-Brom-crotonaldehyd*, der nach seiner Bildungsweise als ein Derivat des *cis*-Aldehyds anzusehen ist, wird nach Viguier[1]) ebenfalls zum Derivat der *trans*-Säure oxydiert.

Daß *Zimtaldehyd* zur gewöhnlichen *Zimtsäure* oxydiert wird, ist bekannt. Auch ein Oxydationsversuch mit alkalischer Silberlösung lieferte uns keine Spur der *allo*-Säure. Aus dem *Oxim* und dem *Zimtsäure-amid* wurde nur das bekannte *Zimtsäure-nitril* gewonnen, mochte die Wasserabspaltung durch Essigsäureanhydrid oder Phosphorpentachlorid bewirkt werden. Offenbar sind die Stammverbindungen der *cis*-Reihe wesentlich labiler als ihre Halogenderivate. Die beiden *α*-Brom-nitrile scheinen sich in ihrer Beständigkeit nur wenig voneinander zu unterscheiden, denn Umlagerungsversuche mit diesem Körper waren bis jetzt erfolglos. Bei der Verseifung durch kochende Säuren entstand jedoch aus beiden die *α-Brom-trans-zimtsäure.*

Um einen weiteren Beweis für die Konfiguration der beiden gebromten Nitrile zu erbringen, untersuchte man vergleichend ihr Verhalten gegen alkoholische Laugen. Bekanntlich gilt als Regel, daß Abspaltung von Halogenwasserstoff bei *trans*-Stellung von Wasserstoff und Halogenatom leichter erfolgt als bei *cis*-Stellung. Insbesondere hat dies für die beiden *α*-Brom-zimtsäuren Sudborough mit Thompson[2]) u. James[3]) nachgewiesen. Bei einer unserer Versuchsreihen hatte nach 10 Minuten das feste Nitril sämtliches Brom (gef. 99,6 Proc.) abgespaltet, das ölige noch nicht die Hälfte (gef. 42,6 Proc.). Unter anderen Bedingungen waren nach 2 Minuten vom festen Nitril 78 Proc., vom öligen 42,3 Proc. zersetzt. Diese Versuche beweisen, ebenso wie die Bildungs-

[1]) C. 1910, II, 290.
[2]) Soc. **83**, 1155 (1903).
[3]) Soc. 89, 110f. (1906).

Digitized by Google

weisen der beiden Nitrile, daß die Raumformeln in folgender Weise auf sie zu verteilen sind:

C_6H_5 C—H	C_6H_5—C—H
Br—C CN	NC—C—Br
festes Nitril	öliges Nitril

Erwähnt sei noch, daß das ölige Nitril auch durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem *Bromid* des *trans-Zimtsäurenitrils* entsteht. Es gilt also auch in diesem Fall die Regel, daß diese Reaktionsfolge von einer Konfigurationsänderung begleitet wird.

Bei den oben erwähnten Versuchen arbeitete man in großer Verdünnung. Ließ man etwa 10 proc. alkoholische Kalilauge auf die gebromten Nitrile einwirken, so wurde sofort alles Brom herausgenommen, und es entstanden farblose Öle, die der Analyse nach *Äthoxy-zimtsäure-nitrile* waren. Beide gingen durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in ω-Cyan-acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.CN$, über, waren also *β-Derivate*. Ihre physikalischen Konstanten wichen so wenig voneinander ab (s. Tabelle I u. II), daß man die Substanzen als identisch ansehen mußte. Dagegen siedeten sie beträchtlich tiefer als ein von Moureu und Lazennec[1]) durch Anlagerung von Äthylalkohol an Phenyl-propiolsäure-nitril gewonnenes Präparat. Um diese Verbindung aus eigener Anschauung kennen zu lernen, stellten wir sie auf dem angegebenen Wege dar und fanden, daß sie ihren Konstanten nach unzweifelhaft verschieden von unserer Substanz war (s. Tabellen).

Das *chemische Verhalten* der beiden Äthoxy-nitrile bietet, soweit es bisher untersucht wurde, keine Anhaltspunkte für die Bestimmung der Konfiguration dieser Körper, denn die Verseifung zum Cyan-acetophenon und die Anlagerung von Brom verlaufen bei beiden anscheinend mit gleicher Geschwindigkeit. Dagegen erlaubt von den physikalischen Konstanten der *Siedepunkt* einen Schluß. Nach der Stoermerschen Regel, die sich in der Zimtsäure-Reihe in weitem Umfang bewährt hat, sieden *trans*-Derivate höher als die

[1]) Bl. [3] **35**, 530 (1906).

Digitized by Google

cis-Isomeren. Wenn auch diese Regel in erster Linie für die Ester der Säuren gilt, wird man sie unbedenklich auf die Nitrile übertragen dürfen, zumal in den Nitrilen der α-Brom-*cis*-zimtsäure mit dem Siedep.$_{15}$ 144° und der α-Brom-*trans*-zimtsäure mit dem Siedep.$_{12}$ 149° bereits ein Beispiel hierfür vorliegt. Auch in der Acrylsäure-Reihe ist das Gleiche beispielsweise für die Ester und Nitrile der stereoisomeren Crotonsäuren festgestellt worden.[1])

Daß das höher siedende und damit als Derivat der *trans*-Säure anzusprechende Äthoxy-nitril niedrigere *spez. Exaltationen* besitzt als das Isomere, könnte befremden, da bei den Estern der Zimtsäuren meist das umgekehrte zutrifft. Aber erstens gilt dies keineswegs immer[2]), und zweitens sind bis jetzt weder Alkoxy-derivate von ungesättigten Estern, noch von solchen Nitrilen daraufhin untersucht worden. Die spektrochemischen Konstanten scheiden also hier für die Konfigurationsbestimmung vorläufig aus.

Die Entstehung des gleichen Äthoxy-nitrils aus den raumisomeren gebromten Nitrilen ist nicht auffällig, wenn man annimmt, daß bei dieser Umwandlung aus beiden Ausgangskörpern zunächst Phenyl-propiolsäure-nitril gebildet wird, an das sich dann 1 Molekül Alkohol addiert. Das wäre jedoch derselbe Anlagerungsprozeß, der zu dem stereoisomeren Äthoxy-nitril führt, sobald man vom fertigen Phenyl-propiolsäure-nitril ausgeht. Einen unlösbaren Widerspruch würde dies keineswegs bedeuten, denn die Ursache der Erscheinung könnte in der ungleichen Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Prozesse liegen. Bekanntlich hat Ott[3]) gezeigt, daß der Verlauf der Anlagerung von Wasserstoff an eine dreifache Kohlenstoffbindung in hohem Maß von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt, und zwar wird um so mehr *cis*-Derivat gebildet, je energischer die Umsetzung verläuft. Ott hat zugleich darauf hingewiesen, das ähnliches auch für

[1]) Vgl. Auwers und Wissebach, B. 56, 724 (1923); Bruylants u. Castille, C. 1928, I, 1644.

[2]) Auwers und Schmellenkamp, B. 54, 628 (1921).

[3]) B. 60, 624 (1927); 61, 2124 (1928).

Digitized by Google

andere Anlagerungsvorgänge gilt, und die Summe der Erfahrungen in dem Satz zusammengefaßt, daß um so mehr von der energiereicheren labilen Form eines Isomeren-Paares gebildet wird, je größer die Geschwindigkeit der Reaktion ist.

Nun vollzieht sich die Umsetzung der beiden gebromten Zimtnitrile mit genügend starker alkoholischer Kalilauge, selbst in der Kälte, in wenigen Augenblicken. Namentlich die Anlagerung von Alkohol an die durch den Austritt von Brom und Wasserstoff freiwerdenden Valenzen wird mit unmeßbar großer Geschwindigkeit erfolgen. Es sind also die denkbar besten Bedingungen für die Bildung einer labilen Verbindung gegeben. Allerdings ist auch die Reaktion zwischen fertigem Phenyl-propiolsäure-nitril und alkoholischer Lauge nach den Angaben von Moureu und Lazennec[1]) energisch, jedoch schreiben diese Autoren ½—1 stündiges Erwärmen der Mischung vor, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit immerhin wesentlich geringer erscheint als bei dem anderen Prozeß. Naturgemäß wird sie auch von der Temperatur und der Konzentration der Lauge abhängen; man wird daher in Analogie zu den Ottschen Erfahrungen erwarten dürfen, daß je nach den Versuchsbedingungen Gemische der beiden Raumisomeren von wechselnder Zusammensetzung entstehen werden. Bei dem einzigen Versuch, den wir angestellt haben, erhielten wir allerdings ein Produkt, das einheitlich zu sein schien, dagegen weisen die Beobachtungen der französischen Forscher deutlich darauf hin, daß ihre bei derartigen Prozessen gewonnenen Präparate mitunter Gemische waren.

Jedenfalls führen die vorstehenden Betrachtungen gleichfalls zu dem Schluß, daß das niedriger siedende Äthoxynitril in die Reihe der *cis*-Zimtsäure gehört.

Der Übergang der bromierten Nitrile in das Äthoxyderivat kann sich jedoch auch in anderer Weise vollziehen, als oben angenommen wurde. Dufraisse und Gérald[2]) haben gezeigt, daß bei der bekannten Umwandlung von Benzal-α-brom-acetophenon in β-Äthoxy-Derivate der Stamm-

[1]) Bl. [3] **35**, 530 (1906). [2]) Bl. [4] **31**, 1285 (1922).

Digitized by Google

substanz nicht Phenyl-benzoyl-acetylen als Zwischenprodukt auftritt, sondern zunächst gesättigte Verbindungen vom Schema $C_6H_5.CH(OR).CHBr.CO.C_6H_5$ entstehen, die darauf Bromwasserstoff verlieren. Diese Auffassung, auf unseren Fall übertragen, erklärt besser als die erste die außerordentlich leichte Abspaltung von Bromwasserstoff. Zwar folgt nicht notwendig aus ihr, das beide raumisomeren gebromten Nitrile das Äthoxyderivat der *cis*-Reihe liefern, doch steht diese Tatsache auch nicht im Widerspruch zu jener Annahme, da die Anlagerung des Alkohols in verschiedener Weise erfolgen kann, und in dem gesättigten Zwischenprodukt freie Drehbarkeit herrscht. Es soll hierauf nicht näher eingegangen werden, da zur Beantwortung der hier aufgetretenen Fragen neue Versuche erforderlich sind, die in großem Maßstab unter wechselnden Bedingungen anzustellen sind. Bemerkt sei nur noch, daß auch die genannten Forscher weder bei den gesättigten Zwischenprodukten, noch bei den ungesättigten Alkoxy-ketonen das Auftreten von Stereoisomeren beobachtet haben.

Die Untersuchung des bisher noch nicht bekannten *β-Brom-zimtaldehyd* und seiner Umwandlungsprodukte ist noch nicht zu Ende geführt worden. Über die vorläufigen Ergebnisse sei folgendes berichtet:

Die Verbindung entsteht leicht durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Phenyl-propiolaldehyd und ist ein gelbes, an der Luft wenig beständiges Öl. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe siedet es unter ganz geringfügiger Zersetzung. Durch Kaliumacetat wird dem Körper in siedender alkoholischer Lösung verhältnismäßig langsam Bromwasserstoff entzogen, doch läßt sich hieraus kein Schluß auf seine Konfiguration ziehen, da man hierzu die Zersetzungsgeschwindigkeit der noch unbekannten stereoisomeren Form wissen müßte.

Mit salzsaurem Hydroxylamin lieferte der Aldehyd regelmäßig ein scheinbar einheitliches *Oxim* vom Schmelzp. 81°. Beim Verreiben mit 2 n-Natronlauge wurde jedoch das Produkt in ein Gemisch zweier Natriumsalze von ungleicher Löslichkeit verwandelt. Aus dem schwerer löslichen Salz erhielt

Digitized by Google

man ein Oxim vom Schmelzp. 103°, aus dem leichter löslichen ein Isomeres, dessen Schmelzpunkt vorläufig bei 63—66° gefunden wurde. Aus beiden Oximen entstand mit Essigsäureanhydrid eine *Acetylverbindung*, die bei 68—69° schmolz und durch Laugen zum hochschmelzenden Oxim verseift wurde.

Diese Oxime geben an alkoholische Lauge viel schwerer Bromwasserstoff ab als der β-Brom-zimtaldehyd, denn es waren zersetzt:

	nach 5 Min.	nach 10 Min.
vom Aldehyd	30,5%	77,2%
„ Oximgemisch (81°)	2,2%	4,1%

Nimmt man an, daß das Produkt (81°) ein Gemisch von *syn-* und *anti*-Oxim darstellt, dann folgt aus seiner Widerstandsfähigkeit gegen Alkali, daß sich diese Oxime vom *β-Brom-cis-zimtaldehyd* ableiten, denn die Betrachtung am Modell lehrt, daß in beiden raumisomeren Oximen dieses Aldehyds Hydroxyl und Bromatom weit voneinander entfernt sind, während das *syn*-Oxim des β-Brom-*trans*-zimtaldehyds sehr leicht Bromwasserstoff abspalten müßte.

Die Untersuchung dieser Körper, insbesondere der aus ihnen durch Wasserabspaltung entstehenden Verbindungen wird fortgesetzt.

Die charakteristischen *physikalischen Konstanten* einer Reihe der besprochenen Verbindungen sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt, aus denen man die Identität oder Nicht-Identität der einzelnen Substanzen und Präparate gut erkennen kann. Daß Brom und Äthoxyl als störende Substituenten die Exaltationen des Brechungsvermögens der Stammsubstanz kräftig herabsetzen, entspricht einer allbekannten Regel. Verschieden wirken dagegen diese beiden Substituenten auf das Zerstreuungsvermögen ein, denn während Äthoxyl es deprimiert, läßt Brom es praktisch unverändert. Es entspricht dies früheren Beobachtungen bei den Zimtsäureestern, und auch in anderen Gruppen ergab sich, daß Halogene sich in dieser eigentümlichen Weise von anderen störenden Substituenten unterscheiden. Ein Grund hierfür kann vorläufig nicht angegeben werden.

Digitized by Google

Tabelle I.

Nr.	Substanz	Siedepunkt (°)	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ in %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ in %
1	Zimtsäure-nitril							
	aus Amid und PCl_5 . .	136—138 (18″)	1,036	1,6030	+2,41	+2,60	+104	–
	aus Amid und $POCl_3$.	130—132 (12″)	1,035	1,6025	+2,44	+2,63	+103	–
	aus Zimtaldoxim	130—132 (12″)	1,035	1,6018	+2,41	+2,60	+104	–
2	*α*-Brom-*cis*-zimtsäure-nitril .	143—145 (15″)	1,461	1,6294	+1,58	+1,71	+100	–
		138—140 (9″)	1,460	1,6310	+1,64	+1,78	+102	–
3	*α*-Brom-*trans*-zimtsäure-nitril	148—150 (12″)	1,476 [1]	1,6308	*+1,67*	*+1,81*	+ *98* [2]	–
4	*β*-Äthoxy-zimtsäure-nitril							
	aus Nr. 2	152—154 (12″)	1,056	1,5666	+1,72	+1,84	+ 77	+83
	aus Nr. 3	152—154 (12″)	1,059 [3]	1,5665	+1,66	+1,79	+ 77	+85
5	*β*-Äthoxy-zimtsäure-nitril aus Phenyl-propiolsäure-nitril	163—165 (11″)	1,052	1,5507	+1,19	+1,25	+ 49	–
6	*β*-Brom-zimtaldehyd	138—140 (11″)	1,492	1,6383	+1,51	+1,64	+100	–

Experimenteller Teil.

α-Brom-cis-zimtaldehyd.

Diese Verbindung wurde teils nach der Arbeitsweise von Zincke und v. Hagen[4]) in der ihr von Driessen[5]) gegebenen Form dargestellt, teils nach dem Verfahren von Straus.[6]) Versuche, aus den öligen Nebenprodukten das zu erwartende *trans*-Derivat zu isolieren, scheiterten. Namentlich gelang es nicht, aus dem Öl durch fraktionierte

[1]) Aus einer Kontrollbestimmung berechnete sich $d_4^{20} = 1{,}475$.
[2]) Berechnet aus Bestimmungen bei 58,5°.
[3]) Aus einer Kontrollbestimmung berechnete sich $d_4^{20} = 1{,}057$.
[4]) B. 17, 1815 (1881). [5]) Dissertation, Kiel 1908, S. 15.
[6]) B. 42, 2875 (1909).

Digitized by Google

Destillation im Vakuum eine einheitliche Substanz zu gewinnen, denn während der bekannte feste Aldehyd beispielsweise unter 10 mm Druck konstant bei 148—149° überging und in der Vorlage sofort zu gut ausgebildeten Krystallen vom richtigen Schmelzp. 73° erstarrte, zersetzten sich jene öligen Produkte bei jedem Destillationsversuch vollständig.

Oxydation. 5 g reinen Aldehyd löste man in reichlich Alkohol, verdünnte mit etwas Wasser, gab die konz. wäßrige Lösung der zweifach molekularen Menge Silbernitrat hinzu und fügte im Laufe von 2 Stunden unter ständigem Rühren in Abständen von 10 Minuten 3 Molg. Ätznatron in Form einer $^n/_2$-Lösung hinzu. Nach 12 Stunden filtrierte man vom ausgeschiedenen Silber ab, verjagte den Alkohol im Vakuum bei 30° und säuerte die wäßrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an. Die ausgeschiedene Säure schmolz ohne weitere Reinigung bei 126—128° und hielt die Mischprobe mit *α-Brom-trans-zimtsäure* (130°) aus.

1 g Aldehyd wurde in 20 ccm Chloroform gelöst und in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche aus grünlichem Glase 1 Tag bei Zimmertemperatur geschüttelt. Darauf schüttelt man mit Sodalösung durch und säuerte den Auszug an. Es fielen 0,2 g einer Säure aus, die roh bei 127—128° schmolz und als *α-Brom-trans-zimtsäure* erkannt wurde. Um zu prüfen, ob etwa daneben auch etwas von der isomeren *cis*-Säure gebildet war, verwandelte man die gesamte Menge der Säure in das Bariumsalz, das sich als einheitliches schwer lösliches Salz der *trans*-Säure erwies.

Als der Versuch mit 4 g Aldehyd in einer großen Flasche aus weißem Glase wiederholt wurde, blieb der Aldehyd unverändert. Ebenso wurde keine Spur von Säure erhalten, als man den Versuch nochmals im ersten Gefäß unter möglichst gleichen Bedingungen wiederholte.

Die Oxydation des gewöhnlichen *Zimtaldehyds* mit alkalischer Silberlösung, die in der oben angegebenen Weise durchgeführt wurde, lieferte ausschließlich *trans-Zimtsäure*, denn auf Zusatz von etwas Anilin zur benzolischen Lösung des Oxydationsproduktes schied sich nichts von dem charakteristischen schwer löslichen Anilinsalz der *cis*-Säure aus.

Oxim des α-Brom-cis-zimtaldehyds.

Das bekannte Oxim vom Schmelzp. 144° wird gewöhnlich aus dem Aldehyd und salzsaurem Hydroxylamin dar-

Digitized by Google

gestellt. Es entsteht auch, wenn man freies Hydroxylamin in neutraler oder alkalischer Lösung auf den Aldehyd einwirken läßt, jedoch beeinträchtigt ein Überschuß von Alkali die Reinheit des Produktes und die Ausbeute.

Die Einzelheiten der zahlreichen Versuche über die Einwirkung von Alkali auf das Oxim sollen hier nicht wiedergegeben werden. Erwähnt sei nur, daß die frühere Beobachtung, wonach bei gelindem Erwärmen des Oxims mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge das *Oxim* des *Phenyl-propiolaldehyds* entsteht, bestätigt werden konnte. Das Präparat krystallisierte aus Ligroin in glänzenden, farblosen Nadeln, schmolz scharf und konstant bei 108° und hielt die Mischprobe aus. Allerdings verläuft der Prozeß niemals glatt. Im günstigsten Fall wurden aus 1 g Brom-zimtaldoxim 0,3 g des bromfreien Oxims gewonnen, d. h. annähernd 50 Proc. d. Th. Beim Arbeiten in größerem Maßstab waren die Ausbeuten viel schlechter, denn in der Hauptsache bildeten sich dann ölige Produkte, die bis jetzt nicht näher untersucht wurden.

Das *Acetylderivat* des Brom-zimtaldoxims wurde seinerzeit durch vorsichtiges Erwärmen des Oxims mit Essigsäureanhydrid dargestellt und als neue Substanz vom Schmelzp. 81—82° beschrieben. Der Körper ist jedoch, wie später festgestellt wurde, bereits von Weigand[1]) erhalten worden, der die Komponenten mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzte und den Schmelzpunkt bei 82—83° fand. Wir überzeugten uns durch eigene Versuche davon, daß in der Tat unter diesen Bedingungen die Reaktion bei der Bildung des Acetats stillsteht; erst wenn man das Oxim mit dem Anhydrid kocht, wird Essigsäure abgespaltet und ein Nitril gebildet.

Auch dieses

α-Brom-cis-zimtsäurenitril

ist bereits von Weigand[2]) beschrieben worden, und zwar als hellbraunes Öl vom $Siedep._{11}$ 138–139° Auwers und Ottens erhielten den Körper als gelbes Öl und fanden $Siedep._{15}$ 144—145°. Ein Präparat, das wir auf dem gleichen Wege erhielten, ging unter 9 mm Druck bei 138—140° über.

Vor der Synthese dieses Nitrils aus dem Amid einer der beiden α-Bromzimtsäuren stellte man einige Versuche über die zweckmäßigste Art der Umwandlung solcher Amide in Nitrile mit dem gewöhnlichen *Zimtsäureamid* an.

Erhitzen des Amids mit *Phosphorpentoxyd* erwies sich als eine zu gewaltsame Reaktion, während überhaupt keine Umsetzung eintrat, als man die beiden Substanzen in Chloroform auf dem Wasserbad erwärmte. Das Verfahren van Rossums[3]), der äquimolekulare Mengen von Amid und *Phosphorpentachlorid* auf dem Wasserbad erwärmte,

[1]) Dissertation, Kiel 1902, S. 94. [2]) a. a. O., S. 50.
[3]) Chem. Zeitschr. 1866, 362.

Digitized by Google

lieferte das Nitril in guter Ausbeute, jedoch war zu befürchten, daß bei der Anwendung dieser Methode auf empfindliche Amide möglicherweise Konfigurationsänderungen eintreten könnten. Weniger gefährlich erscheint in dieser Hinsicht *Thionylchlorid*, mit dessen Hilfe man gleichfalls das Amid bequem in das Nitril verwandeln kann. Endlich wurde noch die Einwirkung von *Phosphoroxychlorid* untersucht, das von E. Fischer und Nouri[1]) gelegentlich für diesen Zweck verwendet worden ist.

3 g Amid erwärmte man mit 12 g Oxychlorid $^1/_2$ Stunde im Bad auf 70—72°, destillierte nach beendeter Salzsäureentwicklung das überschüssige Oxychlorid im Vakuum ab, ließ den öligen Rückstand etwa 1 Stunde mit Eiswasser stehen, nahm dann das Produkt in Äther auf, wusch mit Sodalösung und Wasser, trocknete und rektifizierte zum Schluß. Das *Nitril* ging bei der zweiten Destillation unter 12 mm Druck bei 130—132° über. Die Ausbeute war gut.

Bei einem aus Zimtsäureamid und Phosphorpentachlorid gewonnenen Präparat fand man $Siedep._{14}$ 136—138°. Andere Konstanten des Nitrils sind den Tabellen im theoretischen Teil und am Schluß dieser Arbeit zu entnehmen.

Nach diesen Vorversuchen ging man zum *Amid* der *α-Brom-cis-zimtsäure* über, das man aus reiner *cis*-Säure über ihr Chlorid nach den Angaben von Stoermer[2]) gewann. Beim ersten Versuch erhielten wir das Amid der *trans*-Säure. Als wir aber auf Rat von Herrn Stoermer die ätherische Lösung des Chlorids stärker verdünnten, das Phosphorpentachlorid sehr allmählich zusetzten und durch stetes Schütteln für gute Mischung sorgten, bekamen wir ohne Schwierigkeit in guter Ausbeute ein Präparat, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 128—130° schmolz und mit einem Stoermerschen Präparat vom Schmelzp. 129° keine Depression erlitt.

Die Abspaltung von Wasser aus dem gebromten Amid erfolgte schwerer als aus der Stammsubstanz, denn als man 3 g Amid mit 20 g Phosphoroxychlorid ungefähr 2 Stunden auf 70° erhitzte, gewann man das Ausgangsmaterial fast unverändert zurück. Dagegen trat auf dem siedenden Wasserbad eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach deren Beendigung destillierte man das noch vorhandene Chlorid im Vakuum ab, nahm den Rückstand in Äther auf, wusch mit Soda und Wasser und rektifizierte nach

[1]) B. **50**, 616 (1917). [2]) B. **44**, 648 (1911); **46**, 1259 (1913).

Digitized by Google

dem Trocknen. Das gelbe Öl ging unter 12 mm Druck bei 136—138° über, wurde beim Impfen mit *trans*-Nitril nicht fest und erwies sich auch durch seine sonstigen Konstanten (vgl. Tabellen) als identisch mit dem bekannten flüssigen *α-Brom-zimtsäurenitril.*

Ein zweiter Versuch verlief ebenso.

Um wenn möglich die Wasserabspaltung aus dem Amid in der Kälte zu bewerkstelligen, ließ man eine Lösung von 1 g Amid in 15 g Phosphoroxychlorid, dem 1 Molg. Phosphorpentachlorid zugesetzt worden war, über Nacht stehen, erhielt aber beim Aufarbeiten das unveränderte Amid zurück.

Als der Versuch bei Wasserbadtemperatur wiederholt wurde, entstand wiederum das ölige Nitril — Siedep.$_{10}$ 134° —; eine Umlagerung in das *trans*-Derivat war nicht eingetreten.

Das gleiche Nitril erhielt man schließlich auch, als man zu einer kalten alkoholischen Lösung des *Dibromids* vom *Zimtsäurenitril* langsam die äquimolekulare Menge alkoholischer Kalilauge zutropfen ließ. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Alkohols hinterblieb neben Chlorkalium das Nitril als gelbes Öl und ging unter 12 mm Druck bei 136° bis 138° über.

Zur Darstellung des genannten *Dibromids* versetzte man eine konzentrierte Lösung von Zimtsäurenitril in trocknem Schwefelkohlenstoff mit der äquimolekularen Menge Brom. Obwohl das Gemisch im Sonnenlicht stand, wurde das Brom nur langsam, jedoch schließlich vollständig aufgenommen. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels erstarrte der Rückstand zu langen Nadeln, die nach dem Abpressen auf Ton aus Ligroin (Siedep. 80—90°) umkrystallisiert wurden. Schmelzp. 92—93°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1764 g Subst.: 0,2286 g AgBr.

$C_9H_7NBr_2$ Ber. Br 53,3 Gef. Br 55,2.[1])

α-Brom-trans-zimtsäure-nitril.

Das Oxim vom α-Brom-*cis*-zimtaldehyd wurde in trocknem Äther mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid versetzt, das sich allmählich auflöste. Je nach der

[1]) Analyse von Herrn Dr. Wolter.

Digitized by Google

in Arbeit genommenen Menge und den sonstigen Umständen dauerten die Versuche 10—24 Stunden. Nach der üblichen Aufarbeitung blieb beim Verdunsten des Äthers eine gelblich-weiße Krystallmasse zurück, die man auf Ton abpreßte und dann aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisierte. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 33—35°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln; besitzt intensiven Nitrilgeruch.

0,1152 g Subst.: 7,1 ccm N (17°, 744 mm). — 0,1020 g Subst.: 0,0910 g AgBr.

C_9H_8NBr Ber. N 6,7 Br 38,4 Gef. N 7,0 Br 38,1.

Um ein Vergleichspräparat zu gewinnen, verwandelte man zunächst α-Brom-*trans*-zimtsäure in das Chlorid und weiter in das *Amid*. Dieses krystallisierte aus Alkohol in großen, flachen Nadeln, die bei 120—121° schmolzen. Ein Gemisch mit einem Stoermerschen Präparat vom Schmelzpunkt 117° wies keine Schmelzpunktserniedrigung auf.

Durch Erhitzen des Amids mit *Phosphorpentachlorid* erhielt man ein Produkt, das bei etwa 220° schmolz. Es wurde nicht näher untersucht. *Thionylchlorid* wirkte auch bei längerem Kochen auf das Amid nicht ein; die Wasserabspaltung ging also auch in diesem Fall schwieriger vor sich.

1 g Amid wurde mit 3 g *Phosphoroxychlorid* 1 Stunde im Bad auf 70—72° erwärmt. Man goß alsdann auf Eis, ließ einige Stunden stehen, trocknete das fest gewordene Produkt im Vakuum über Schwefelsäure und schüttelte es mehrfach mit Petroläther (Siedep. 30—40°) durch. Hierbei blieb noch vorhandenes Amid ungelöst zurück. Das Filtrat hinterließ nach dem Verdunsten farblose Krystalle, die ohne weitere Reinigung bei 30° schmolzen und sich durch die Mischprobe als identisch mit dem auf anderem Wege erhaltenen festen Nitril erwiesen.

0,1130 g Subst.: 6,8 ccm N (16°, 746 mm). — 0,1468 g Subst.: 7,0 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

C_9H_8NBr Ber. N 6,7 Br 38,4 Gef. N 6,8 Br 38,1.

Bei späteren Versuchen gab man zur Lösung des Amids in Phosphoroxychlorid das $1^1/_4$—$1^1/_2$fache seines Gewichtes an Phosphorpentachlorid, erwärmte kurze Zeit auf dem Wasserbad, bis die lebhafte Salzsäureentwicklung beendet war, und destillierte darauf das Oxychlorid im Vakuum ab. Den Rückstand behandelte man entweder mit

Digitized by Google

Wasserdampf und krystallisierte das Nitril aus Petroläther um, oder — bequemer — rektifizierte den Rückstand im Vakuum. Das Nitril ging unter 12 mm Druck bei 148—150° über und erstarrte in der Vorlage rasch zu großen Krystallen. Die Ausbeuten waren regelmäßig gut.

Vergleichende Versuche, bei denen aus *Zimtaldoxim* mit Essigsäureanhydrid oder Phosphorpentachlorid und aus *Zimtsäure-amid* mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid Wasser abgespaltet wurde, lieferten sämtlich das gewöhnliche *Zimtsäure-nitril* (vgl. Tabellen).

Vergleichende Versuche mit den beiden α-Brom-zimtsäure-nitrilen.

Versuche, die Nitrile ineinander *umzulagern*, hatten keinen Erfolg.

Ließ man sie längere Zeit im Vakuum sieden, so blieben sie unverändert. Als das *cis*-Derivat unter gewöhnlichem Druck zum Sieden erhitzt wurde, färbte es sich sofort braun, doch ging nach 5 Stunden der größte Teil im Vakuum unverändert über; nur etwa ein Zehntel blieb als harziger Rückstand im Kolben zurück. Auch Zusatz einer Spur Jod bewirkte bei solchen Versuchen keine Umlagerung. Ebenso blieb das flüssige Nitril unverändert, als man es in ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid veretzte und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen ließ. Alle öligen Präparate wurden mit festem Nitril geimpft, um zu prüfen, ob sie etwa diese Substanz in unreiner Form enthielten, doch war in keinem Fall eine Veränderung zu bemerken.

Keines der beiden Nitrile lagerte Brom an, auch nicht im Sonnenlicht.

Zur *Verseifung* kochte man 2 g der Nitrile mehrere Stunden mit 20 ccm einer Mischung von gleichen Gewichtsteilen konz. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser.

Das braune krystallinische Reaktionsprodukt aus dem *trans-Derivat* nahm man nach dem Verdünnen mit Wasser in Äther auf, schüttelte mit Sodalösung durch und verdampfte den Äther, Es blieb nur ein geringer schmieriger Rückstand. Aus der alkalischen Flüssigkeit fiel beim Ansäuern eine Säure, die in rohem Zustand bei 126° bis 128° schmolz und mit reiner *α-Brom-trans-zimtsäure* keine Depression des Schmelzpunktes erlitt.

Das ähnlich aussehende Produkt aus dem *cis-Nitril* wurde direkt mit Soda verrieben. Aus dem Filtrat vom Ungelösten erhielt man eine Säure, die zwischen 112° und 120° schmolz, nach Mischproben mit den beiden α-Brom-zimtsäuren jedoch im wesentlichen aus dem *trans-Derivat* bestand. In der Tat genügte einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol, um den Schmelzpunkt auf 129—130° zu bringen. Der ursprünglich gebliebene Rückstand, in dem man ein Amid vermutet hatte, erwies sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch von derselben Säure mit etwas Harz.

Digitized by Google

Als 5 g *cis*-Nitril in 50 g Eisessig mit 2 Molg. *Kaliumacetat* 1 Tag gekocht worden waren, erhielt man nach der Aufarbeitung fast die ganze Menge des Materials unverändert zurück. Mit dem *trans*-Derivat wurde der gleiche Versuch noch nicht ausgeführt.

Geschwindigkeit der Bromwasserstoffabspaltung. Von den angestellten Versuchen mögen die folgenden beiden als Beispiele genügen.

1. Je 1 g der beiden Nitrile löste man in je 20 ccm Alkohol, gab unter Kühlung mit Eiswasser die äquivalente Menge Ätzkali in alkoholischer Lösung hinzu, ließ 10 Minuten in Eiswasser stehen, verdünnte dann mit Wasser und titrierte das gebildete Bromkalium mit $^n/_{10}$-Silbernitratlösung. Verbraucht wurden bei dem Versuch mit dem *trans*-Derivat 47,9 ccm, bei dem anderen 20,5 ccm.

2. 1,0598 g *trans*-Nitril und 1,0140 g *cis*-Nitril wurden in je 30 ccm Alkohol gelöst. Nachdem die Lösungen $^1/_2$ Stunde in Eiswasser gekühlt waren, gab man etwas mehr als die berechnete Menge alkoholische Kalilauge hinzu und titrierte nach 2 Minuten. Das Bromkalium aus dem *trans*-Derivat verbrauchte 39,8 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$, das aus dem *cis*-Nitril 20,6 ccm.

β-Äthoxy-zimtsäure-nitril.

Zu 2,0410 g *α*-Brom-*cis*-zimtsäure-nitril in wenig Alkohol gab man 10 ccm einer 10-proc. alkoholischen Kalilauge. Unter Wärmeentwicklung schied sich sofort Bromkalium aus, und die Reaktion war alsbald beendigt. Eine Titration ergab, daß 1 Molg. Ätzkali verbraucht war.

Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein farbloses Öl aus, das man in Äther aufnahm und nach dem Waschen und Trocknen im Vakuum rektifizierte. Unter 10 mm Druck ging die Verbindung konstant bei 146—148° über und war völlig bromfrei.

0,1470 g Subst.: 0,4122 g CO_2, 0,0871 g H_2O. — 0,1175 g Subst.: 8,4 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{11}H_{11}ON$	Ber.	C 76,3	H 6,4	N 8,1
	Gef.	„ 76,5	„ 6,6	„ 8,1.

Ein entsprechender Versuch wurde mit 2 g des festen *trans*-Nitrils angestellt, doch wurde das Nitril in Alkohol nur aufgeschlämmt. Auch hier war die lebhafte Reaktion sofort beendigt. Das erhaltene farblose Öl siedete bei der zweiten Destillation unter 12 mm Druck bei 152—154° und erwies sich durch seine Konstanten (vgl. Tabellen) als das

Digitized by Google

gleiche *β-Äthoxy-zimtsäure-nitril*, das aus dem *cis*-Nitril entstanden war.

Beide Präparate lieferten bei längerem Kochen mit stark verdünnter Schwefelsäure *ω-Cyan-acetophenon*, das am Schmelzp. 80° und an seinen sonstigen Eigenschaften erkannt wurde.

Zum Vergleich stellte man das *β-Äthoxy-zimtsäure-nitril* durch Anlagerung von Äthylalkohol an Phenyl-propiolsäurenitril dar, indem man genau nach der Vorschrift von Moureu und Lazennec[1]) verfuhr. Da diese Autoren ein unter 12 mm Druck unscharf von 166—173° siedendes Produkt erhalten hatten, das möglicherweise ein Gemisch von Stereoisomeren war, suchten wir unser Präparat durch dreimalige sorgfältige Destillation im Vakuum in verschiedene Fraktionen zu zerlegen, jedoch siedete es jedesmal einheitlich, beispielsweise unter einem Druck von 11 mm bei 163—165°.

0,1243 g Subst.: 8,9 ccm N (15°, 739 mm).

$C_{11}H_{11}ON$ Ber. N 8,1 Gef. N 8,0.

Der höhere Siedepunkt des Körpers und ebenso die Abweichungen in den übrigen Konstanten (vgl. Tabellen) deuten darauf hin, daß er nicht identisch, sondern stereoisomer mit der aus den gebromten Nitrilen gewonnenen Verbindung ist. Um zu prüfen, ob sich die Substanzen auch in ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden, untersuchte man die Geschwindigkeit ihrer Umwandlung in Cyan-acetophenon.

Zu diesem Zweck löste man je 0,5 g in je 2 ccm Alkohol, gab tropfenweise bis zur Trübung konz. Salzsäure hinzu, klärte darauf mit einem Tropfen Alkohol und ließ die Mischungen bei Zimmertemperatur stehen. Nach 5 Minuten schieden Proben auf Wasserzusatz Öltropfen ab, ebenso nach 30 Minuten; nach 1 Stunde aber krystallisierte aus beiden Gemischen Cyan-acetophenon aus. Danach scheint kein nennenswerter Unterschied in der Verseifbarkeit dieser Äther zu bestehen.

Auch in der Geschwindigkeit, mit der die beiden Präparate in Schwefelkohlenstoff *Brom* aufnahmen, ließ sich keine Verschiedenheit feststellen.

[1]) Bl. [3] 35, 530 (1906).

Digitized by Google

β-Brom-zimtaldehyd.

In eine Lösung von 13 g Phenyl-propiol-aldehyd[1]) in 50 ccm Eisessig leitete man unter Kühlung durch Eiswasser bromfreien Bromwasserstoff bis zur Sättigung ein. Gegen Ende des Versuchs schied sich ein dunkles Öl ab. Man goß auf Eis, neutralisierte mit fester Soda, nahm das immer noch ölige Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte mit einer Lösung von Natriumbicarbonat und dann mit Wasser durch, trocknete über Chlorcalcium und verjagte den Äther. Bei der Destillation im Vakuum schäumte die Substanz stark, auch spaltete sich bei jeder Rektifikation eine ganz geringe Menge Bromwasserstoff ab. Der reine Körper war ein farbloses Öl, das unter 12 mm Druck bei 144—146° siedete. Die Ausbeute betrug 16,5 g. Bei einer anderen Probe wurde der Siedepunkt etwas niedriger gefunden, nämlich $Siedep._{11}$ 138—140°.

$$d_4^{20} = 1{,}492. \quad - \quad n_{He}^{20} = 1{,}6383.$$

0,1371 g Subst.: 6,4 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

C_9H_7OBr Ber. Br 37,9 Gef. Br 37,3.

An der Luft beginnt die Substanz bald Bromwasserstoff zu entwickeln und ist nach wenigen Tagen völlig zersetzt. Daher scheiterten auch Oxydationsversuche; z. B. wurde durch alkalische Silberlösung sofort alles Brom herausgenommen, während beim Schütteln mit Sauerstoff alsbald Verharzung eintrat.

[1]) Als Herr stud. chem. Sönke ein Präparat dieses Körpers nach der Claisenschen Methode (B. 31, 1022 [1898]) darstellen wollte, erhielt er bei der Acetalisierung von α-Brom-zimtaldehyd als Nebenprodukt eine Substanz vom Schmelzp. 102—103°, die nach mehrfachen Analysen die Zusammensetzung eines *Dibrom-zimtaldehyd-diäthylacetals* besaß. Anscheinend hatte also der benutzte Aldehyd eine Beimengung von Dibrom-zimtaldehyd enthalten. Zweifel an der Natur jenes Nebenproduktes erregte nur seine Widerstandsfähigkeit gegen verseifende Mittel, denn nach $^1/_2$stündigem Kochen mit 25-proc. Schwefelsäure wurde es fast unverändert zurückgewonnen.

Um die Konstitution der Verbindung durch eine Synthese festzustellen, lagerte Herr Sönke an das Acetat des Phenyl-propiolaldehyds Brom an. Hierbei entstand jedoch ein Körper, der zwar der Analyse zufolge auch ein *Dibrom-zimtaldehyd-acetal* war, jedoch bei 73—76° schmolz und durch Schwefelsäure leicht verseifbar war.

Digitized by Google

Nach 7stündigem Kochen einer Lösung von 0,6222 g des Aldehyds in 10 ccm absol. Alkohol mit $1^1/_{10}$ Molg. Kaliumacetat wurden bei der Titration des entstandenen Kaliumbromids 7,2 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ verbraucht. Daraus berechnet sich, daß 24,4 Proc. des angewandten Aldehyds ihr Brom abgegeben hatten.

Durch einen Zufall fand Herr Sönke, daß bereits Gerhardt in einer auf Claisens Veranlassung ausgeführten Untersuchung (Dissert. Bonn 1910) 2 isomere Dibromide des Phenyl-propialaldehyds erhalten hat. Die Schmelzpunkte fand er bei 115—116° und bei 61,5—62°. Ob der Unterschied in den Schmelzpunktsbeobachtungen auf unvollkommener Reinheit der hiesigen Präparate beruht, muß dahingestellt bleiben. Von einer ungleichen Verseifbarkeit der beiden Acetale erwähnt Gerhardt nichts, gibt vielmehr nur an, daß das höher schmelzende Isomere glatt zum Dibrom-zimtaldehyd verseift wird, wenn man es $^1/_2$ Stunde mit überschüssiger 25-proc. Schwefelsäure unter Rückfluß über freier Flamme kocht. Herr Sönke konnte indessen dies erst erreichen, als er der Schwefelsäure Eisessig zusetzte, wodurch auch die Verseifung des Stammkörpers, des *Phenyl-propiolaldehyd-diäthylacetals*, erleichtert wird.

Die Annahme Gerhardts, daß der Körper (116°) die *trans*-, das Isomere (62°) die *cis*-Form sei, wird durch den Unterschied in der Verseifbarkeit gestützt, denn nach den Angaben von Sudborough und Lloyd (Soc. 73, 92 [1898]) wird die $\alpha\beta$-Dibrom-*trans*-zimtsäure vom Schmelzp. 139° schwerer verestert als die bei 100° schmelzende *cis*-Säure. Esterifizierbarkeit und Verseifbarkeit entsprechen sich aber bekanntlich.

Oxime des β-Brom-zimtaldehyds.

Zu einer Lösung von 8,5 g β-Brom-zimtaldehyd in ungefähr 50 ccm Alkohol gab man $1^1/_5$ Mol. salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser, erwärmte das Gemisch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad und goß dann auf Eis. Es schied sich ein Öl ab, das allmählich erstarrte. Man saugte das Produkt ab, trocknete im Vakuum, verrieb die Substanz mehrfach mit Ligroin und krystallisierte sie dann aus diesem Mittel um. So erhielt man feine, filzig verwachsene Nädelchen, deren Schmelzpunkt konstant bei 81° lag.

Leicht löslich in verd. Natronlauge und den übrigen organischen Mitteln, jedoch schwer in Ligroin und Petroläther.

0,1038 g Subst.: 0,0858 g AgBr.

C_9H_8ONBr. Ber. Br 35,4 Gef. Br 35,2.

Ließ man dieses Produkt in 2-proc. Natronlauge über Nacht stehen, so blieb die Lösung klar, und beim Ansäuern mit verd. Essigsäure schied sich eine Substanz aus, die roh

Digitized by Google

bei 75—80°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 81° schmolz, also im wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial darstellte.

Nahm man dagegen das Oxim in 2 n-Natronlauge auf, so schied sich sofort ein Teil als schwer lösliches Natriumsalz ab. Aus dem Filtrat fielen auf Zusatz von verd. Essigsäure Produkte, die unscharf — z. B. bei 50—55° oder 55—65° — schmolzen. Bei erneuter Behandlung mit 2 n-Natronlauge lieferten sie meist noch geringe Mengen des schwerlöslichen Natriumsalzes, doch hörte dessen Bildung spätestens nach 3maligem Verreiben mit der Lauge auf. Bei einem solchen Versuche erhielt man aus dem Filtrat ein Präparat, das aus Ligroin in feinen Nädelchen krystallisierte und bei 63—66° schmolz. Ob dies der wahre Schmelzpunkt der Verbindung ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben, da das Material für weiteres Umkrystallisieren nicht ausreichte.

Aus dem schwer löslichen Natriumsalz entstand beim Ansäuern ein Oxim, das bei 103° schmolz und diesen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren nicht änderte. Gemische des hoch und des niedrigschmelzenden Oxims miteinander oder mit dem Produkt vom Schmelzpunkt 81° wiesen sämtlich Schmelzpunktsdepressionen auf. Die Löslichkeit der beiden Oxime in Ligroin erschien ziemlich gleich; daher hatte man das Mischprodukt (81°) mit diesem Mittel nicht zerlegen können.

Um die Geschwindigkeit der Zersetzung durch Alkali beim β-Brom-zimtaldehyd und dessen Oximen zu vergleichen, löste man ungefähr gleiche Mengen des Aldehyds und des Mischproduktes (81°) in je 5 ccm Alkohol, fügte 5 ccm 5-proc. alkoholische Kalilauge hinzu und titrierte in gleichen Zeitabständen je 2 ccm der Gemische mit Silbernitrat.

	Angewandte Substanzmenge	Verbrauchte Menge $^n/_{10}$-$AgNO_3$	
		nach 5 Min.	10 Min.
Aldehyd	0,5192 g	7,5 ccm	19,0 ccm
Oxim . .	0,5114 g	0,5 „	1,0 „

Als das hochschmelzende Oxim in absolutem Alkohol 3 Stunden mit Kaliumacetat gekocht wurde, blieb es fast unverändert.

Digitized by Google

Zur *Beckmannschen Umlagerung* ließ man Phosphorpentachlorid (1 Molg.) auf eine Lösung von 2 g Oximgemisch (81°) in 30 ccm absolutem Äther in der Kälte einwirken und arbeitete am nächsten Tag in der üblichen Weise auf. Man erhielt ein gelbes Öl, das unter 12 mm Druck bei 160—161° siedete. Seine Untersuchung steht noch aus.

Acetylderivat des Oxims (103°) vom β-Brom-zimtaldehyd.

Eine Lösung von 2 g Oximgemisch in 3 ccm Essigsäureanhydrid ließ man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, verrieb dann mit Eis und fester Soda, preßte die schmierige Masse auf Ton ab und krystallisierte das Produkt aus Petroläther (Siedep. 30—50°) um. Farblose Prismen vom Schmelzp. 68—69° Im allgemeinen leicht löslich.

0,1077 g Subst.: 0,0760 g AgBr.

$C_{11}H_{10}O_2NBr$ Ber. Br 29,8 Gef. Br 30,0.

Als die Acetylierung in einer Kältemischung wiederholt wurde,

Tabelle

Spektrochemisches

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d^t	n_α^t	n_{He}^t	n'_β
1	Zimtsäurenitril							
	aus Amid u. PCl_5	$C_9H_7N{=}C\langle_4$	129,07	16,6	1,0393	1,59481	1,60454	1,63048
	aus Amid u. $POCl_3$			16,8	1,0376	1,59428	1,60391	1,62968
	aus Zimt-aldoxim			17,5	1,0370	1,59327	1,60292	1,62861
2	α-Brom-*cis*-zimtsäure-nitril	$C_9H_6N{=}CBr\langle_4$	207,98	19,1	1,4624	1,61984	1,62983	1,65669
				18,7	1,4617	1,62151	1,63157	1,65867
3	α-Brom-*trans*-zimtsäure-nitril	$C_9H_6N{=}CBr\langle_4$	207,98	58,5	*1,4263* [1]	*1,60386*	*1,61348*	*1,63904*
4	β-Äthoxy-zimtsäure-nitril *aus Nr. 2* . .	$C_{11}H_{11}O{<}N{=}C\langle_4$	173,10	17,2	1,0591	1,65042	1,56789	1,58692
	aus Nr. 3 . .			18,4	1,0601 [2]	1,55988	1,56718	1,58641
5	isom. β-Äthoxy-zimtsäure-nitril *aus Phenyl-propiolsäure-nitril*	$C_{11}H_{11}O{<}N{=}C\langle_4$	173,10	17,8	1,0543	1,54569	1,55169	1,56758
6	β-Brom-zimtaldehyd	$C_9H_7O''Br\langle_4$	210,98	18,85	1,4937	1,62865	1,63884	1,66649

[1]) Eine Kontrollbestimmung ergab $d_4^{57,2} = 1,4262$.

Digitized by Google

entstand dieselbe Verbindung. Für weitere Versuche wurde einmal reines hochschmelzendes Oxim, das andere Mal das Isomere verwendet. In beiden Fällen erhielt man wiederum das bei 68—69° schmelzende Acetat.

Verrieb man den Körper mit etwas Alkohol und Natronlauge, so ging er allmählich in Lösung. Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel eine Substanz aus, die als Rohprodukt bei ungefähr 80° schmolz, jedoch stieg der Schmelzpunkt durch einmaliges Umkrystallisieren auf 103°. Bei der Verseifung war also zum mindesten ganz überwiegend das hochschmelzende Oxim entstanden.

Um das *p*-Brom-zimtaldoxim in ein *Nitril* zu verwandeln, kochte man 3 g des Gemisches (81°) 1 Stunde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und rektifizierte darauf im Vakuum. Da das Reaktionsprodukt zwischen 140° und 180° — unter 12 mm Druck — überging, kochte man es 3 Stunden nochmals mit Essigsäureanhydrid, doch war der Siedepunkt ähnlich unscharf geblieben. Die weitere Untersuchung mußte vorläufig verschoben werden.

II.

Beobachtungsmaterial.

n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		$E M_\alpha$	$E M_D$	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	Nr.
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
													1
—	39,08	42,19	39,39	42,75	0,99	2,02	1,58	—	+3,11	+3,36	+1,03	—	
—		42,23		42,78		2,01		—	+3,15	+3,39	+1,02	—	
—		42,19		42,75		2,02		—	+3,11	+3,36	+1,03	—	
—	46,67	49,95	47,03	50,59	1,17	2,34	1,88	—	+3,28	+3,56	+1,17	—	2
—		50,08		50,73		2,36		—	+3,41	+3,70	+1,19	—	
—	44,67	*50,15*	47,03	*50,79*	1,17	*2,32*	1,88	—	*+3,48*	*+3,76*	*+1,15*	—	3
1,60532	49,91	52,88	50,27	53,46	1,15	2,04	1,84	3,43	+2,97	+3,19	+0,89	+1,59	4
1,60482		52,79		53,36		2,04		3,43	+2,88	+3,09	+0,89	+1,59	
—	49,91	51,97	50,27	52,44	1,15	1,71	1,84	—	+2,06	+2,17	+0,56	—	5
—	46,98	50,17	47,35	50,82	1,19	2,38	1,91	—	+3,19	+3,47	+1,19	—	6

[2]) Eine Kontrollbestimmung ergab $d_4^{15,4} = 1{,}0615$.

Digitized by Google

Triphenyl-chlormethan und Knallsilber[1]);

von *Heinrich Wieland* und *Bruno Rosenfeld.*

[Aus dem Chem. Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 12. November 1930.)

Wenn man Fulminat mit Acylchlorid umsetzt, erhält man nicht Acyl-knallsäure, sondern wie Scholl[2]) am Studium der Reaktion zwischen Knallquecksilber und Acetylchlorid gezeigt hat, die acylierte Cyansäure:

$$C:NOAg + ClOC.CH_3 \longrightarrow O:C:N.CO.CH_3 + AgCl.$$

Es hat hier also eine Art Beckmannscher Umlagerung stattgefunden.

Bei Versuchen, Ester der Knallsäure, deren man bisher keine kennt, zu gewinnen, brachten wir Triphenyl-chlormethan auf Fulminate zur Einwirkung, und zwar haben wir, wegen der angenehmeren Löslichkeitsverhältnisse von AgCl gegenüber $HgCl_2$, *Knallsilber* benutzt.

Bringt man die beiden Komponenten bei vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit unter Benzol zusammen, so entsteht eine intensive Gelbfärbung, die aber im Lauf der Reaktion verschwindet, wofern man nicht einen Überschuß von Triphenylchlormethan angewandt hat. Die Farbe ist auf Halochromie zurückzuführen, denn sie wird durch Wasser sofort zerstört. Es handelt sich um ein halochromes Doppelsalz von Silberchlorid und Triphenyl-chlormethan, das unseres Wissens noch nicht beobachtet ist und das auch zustande kommt, wenn man die beiden Chloride unter Benzol miteinander vermischt.

Das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Triphenylchlormethan und Knallsilber ist eine schön krystallisierte, beständige Verbindung von der erwarteten Zusammensetzung $C_{20}H_{15}ON$. Es sind die drei nachstehenden Formeln für sie zu diskutieren:

[1]) Über Knallsäure XI. X. Mitteilung **A. 478**, 43 (1930).

[2]) B. 23, 3509 (1890).

Digitized by Google

I $C:NOC(C_6H_5)_3$, II $O:C:NC(C_6H_5)_3$, III $O:N:C.C(C_6H_5)_3$.

Triphenylmethyl-cyanat (II) ist bekannt.[1]) Zwischen I und III entscheiden verschiedene Umwandlungen zugunsten von III, von *Triphenyl-methyl-nitriloxyd*. Kocht man die Verbindung einige Zeit mit alkoholischer Salzsäure, so lagert sie HCl an unter Bildung von *Triphenyl-acethydroxamsäure-chlorid* (IV):

$$(C_6H_5)_3C.C:N:O \xrightarrow[HCl]{+\ HCl} (C_6H_5)_2C(Cl).C:NOH \quad IV.$$

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert das Chlorid wieder HCl: das Nitriloxyd wird zurückgebildet. Methylalkoholisches Kali tauscht Chlor gegen Methoxyl aus. Reduktion mit Zinn und Salzsäure führt glatt zu *Triphenyl-methylcyanid*. Mit Phenylmagnesium-bromid setzt sich das Reaktionsprodukt in analoger Weise um wie Benzonitriloxyd, aus dem mit H_3CMgJ seinerzeit Acetophenon-oxim erhalten worden war.[2]) So entsteht hier die Verbindung $C_{26}H_{21}ON$, die identisch sein muß mit dem noch nicht bekannten *Oxim* des *Benzpinakolins* (V). Wohl aus Gründen sterischer Behinderung lassen sich dieses wie auch andere Carbonyl-Derivate auf die übliche Weise nicht aus dem Keton gewinnen.[3])

V $C_6H_5.C:(NOH).C(C_6H_5)_3$, VI $C_6H_5.CO.NH.C(C_6H_5)_3$,

VII $C_6H_5.\underset{\ddot{N}.NO_2}{C}.C(C_6H_5)_3$.

Unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure wird V nach Beckmann zu VI umgelagert und VI wird durch anschließende Hydrolyse in *Triphenylcarbinol* und *Benzamid* gespalten. Mit salpetriger Säure gibt das Oxim ein schön krystallisiertes *Nitrimin* (VII), bei dessen thermischem Zerfall etwa 1 Mol NO, daneben Triphenylcarbinol und *Benzonitril* festgestellt wurden. Durch Reduktion mit Natriumamalgam geht das Nitrimin in das *Hydrazon*, mit Zinnchlorür und Salzsäure in das *Imin* des Benzpinakolins über:

---

[1]) L. W. Jones u. Ch. D. Hurd, Am. Soc. 43, 2440 (1921).
[2]) H. Wieland, B. 40, 1672 (1907).
[3]) Vgl. F. Wertheimer, M. 26, 1543 (1906).

Digitized by Google

$$C_6H_5.\overset{\ddot{N}.NO_2}{C}—R \rightarrow C_6H_5.\overset{\ddot{N}.NH_2}{C}—R \text{ und } C_6H_5.\overset{\ddot{N}H}{C}—R.$$

Das Hydrazon des Benzpinakolins (VIII) wird durch Quecksilberoxyd nach dem Verfahren von Curtius zu dem roten Diazokörper (IX) dehydriert, der nicht isoliert wurde. In siedendem Xylol spaltete die Diazoverbindung ihren Stickstoff ab, es entstand in glatter Reaktion *Tetraphenyl-äthylen.*

$$\text{VIII } (C_6H_5)_3C.\overset{\|}{C}.C_6H_5 \quad (N.NH_2), \qquad \text{IX } (C_6H_5)_3C.\overset{N=N}{C}.C_6H_5,$$

$$X \longrightarrow (C_6H_5)_3C.\overset{\diagup\diagdown}{C}.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2.$$

Diese Umlagerung gleicht der von G. Schröter[1]) beobachteten des Diazo-desoxybenzoins zu Diphenyl-keten.

$$C_6H_5.CO.\overset{N=N}{C}.C_6H_5 \longrightarrow O{=}C{=}C(C_6H_5)_2 + N_2.$$

Den Übergang aus der Reihe des Benzpinakolins in Tetraphenyl-äthylen kennt man bisher nur von der Stufe des *Alkohols* $(C_6H_5)_3C.CH(OH).C_6H_5$ aus. Da in unserem Fall nach der Abspaltung des Stickstoffs zweifellos das Radikal X primär zurückbleibt, wird man zweifellos auch die schon bekannten Umlagerungen vom Alkohol aus auf eine einfache Wasserabspaltung zurückzuführen haben, die dieses Radikal zurückläßt.

Außer dem Nitriloxyd wurde noch ein zweites Reaktionsprodukt gewonnen, wenn man Triphenyl-chlormethan im Überschuß anwandte. Es enthält die Bestandteile $(C_6H_5)_3CCl$ über die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}ON$ hinaus, das Chlor ist sehr fest gebunden und durch Alkalien nicht abspaltbar. Durch Reduktion wird die zweite Verbindung in *Triphenylmethyl-cyanid* und *Triphenylmethan* übergeführt. Nach diesem Verhalten kommt der Substanz die Formel XI des *Triphenylmethyläthers* des *Triphenylacet-hydroxamsäure-chlorids* zu und sie könnte entstanden sein unter Anlage-

[1]) B. 42, 2346 (1909).

Digitized by Google

rung von Triphenyl-chlormethan an den zuerst entstandenen Knallsäureäther.

$$C:NOC(C_6H_5)_3 + (C_6H_5)_3CCl \longrightarrow (C_6H_5)_3C.\overset{Cl}{\dot{C}}:NOC(C_6H_5)_3 \text{ (XI)}.$$

Wir glauben aber nicht, daß der Knallsäureäther sich überhaupt bei der Reaktion bildet, sondern nehmen nach dem Vorgang von Nef vielmehr an, daß die erste Stufe der Reaktion in einer Anlagerung von $(C_6H_5)_3CCl$ an die zwei freien Valenzen der Fulminatmolekel besteht: das Zwischenprodukt XII wird intramolekular AgCl abspalten und so wird das Nitriloxyd entstehen (A). Bei einem Überschuß von Triphenyl-chlormethan wird sich dieses nach (B) mit dem intermediär auftretenden Silbersalz XII zu XI umsetzen können.

A. $C:NOAg + (C_6H_5)_3CCl \rightarrow (C_6H_5)_3C.\overset{Cl}{C}:NOAg \text{ (XII)} \xrightarrow{-AgCl} \text{III},$

B. $(C_6H_5)_3.\overset{Cl}{C}:NOAg + (C_6H_5)_3CCl \rightarrow \text{XI} + AgCl.$

Damit scheinen uns der Verlauf der Reaktion sowie die Natur ihrer Produkte aufgeklärt zu sein.

Versuche.

Triphenylmethyl-nitriloxyd (III).

Zur Suspension von 14 g gut getrocknetem Knallsilber in 50 ccm absol. Benzol läßt man unter Kühlung mit kaltem Wasser und unter dauerndem Umschütteln die Lösung von 20 g Triphenyl-chlormethan langsam hinzufließen. Das Knallsilber färbt sich alsbald intensiv gelb (AgCl-Doppelsatz von Triphenyl-chlormethan); nach 2—3 stündigem Stehen des Reaktionsgemisches ist die Farbe fast verschwunden. Man saugt nun von dem Niederschlag ab, der noch Knallsilber enthält und in dem das entstandene Silberchlorid pseudomorph nach dem Knallsilber krystallisiert erscheint, und dampft das Benzol im Vakuum ab. Der krystalline Rückstand hinterläßt nach der Behandlung mit wenig Äther 13 g an nahezu reinem Nitriloxyd. Aus Benzol läßt sich die Substanz zu sechsseitigen flachen

Digitized by Google

Prismen, aus Alkohol zu schönen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 153—154° umkrystallisieren.

3,999 mg Subst.: 12,41 mg CO_2, 2,00 mg H_2O. — 6,662 mg Subst.: 0,288 ccm N_2 (20°, 719 mm).

$C_{20}H_{15}ON$ (285)	Ber.	C 84,30	H 5,26	N 4,92
	Gef.	„ 84,64	„ 5,60	„ 4,77.

Molgew.-Bestimmung (nach Rast): 31,1 mg Subst. in 409,4 mg Campher. $\Delta = 11{,}7°$.

Ber. M 285 Gef. M 261.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig, leicht in Chloroform. Mit konz. Schwefelsäure färbt sie sich anfangs rot, dann wird die Farbe tiefgelb um beim leichten Erwärmen in grün überzugehen.

Triphenyl-acethydroxamsäurechlorid (IV).

0,3 g des Nitriloxyds wird mit 25 ccm alkoholischer Salzsäure 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dann wird mit Wasser ausgefällt und der getrocknete Niederschlag aus schwach HCl-haltigem Alkohol umkrystallisiert, Ausbeute quantitativ. Farblose Blättchen vom Schmelzp. 178 bis 180° (unter Zers.).

4,140 mg Subst.: 11,38 mg CO_2, 1,86 mg H_2O.

$C_{20}H_{16}ONCl$ (321,5) Ber. C 74,8 H 4,97 Gef. C 74,97 H 5,03.

0,1 g des Chlorids wurde 5 Minuten lang bei 190° im Schmelzfluß gehalten, bis die Abspaltung von HCl vorüber war. Dann nahm man in Äther auf, schüttelte die Ätherlösung mit Natronlauge und krystallisierte den Rückstand (60 mg) aus Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 154° und allen Eigenschaften des Nitriloxyds (Farbreaktion, Mischprobe).

Triphenyl-acethydroxamsäure-methylester. 0,1 g des Chlorids wurde kurze Zeit mit 3 ccm 20-proc. methylalkoholischem Kali gekocht. Nach Zugabe von Wasser wurde ausgeäthert. Aus dem Äther wurden 40 mg einer krystallisierten Substanz vom Schmelzp. 204° erhalten, die mit $FeCl_3$ keine Farbreaktion gab.

3,575 mg Subst.: 10,37 mg CO_2, 1,95 mg H_2O. — 4,274 mg Subst.: 0,163 ccm N_2 (15°, 713 mm).

Digitized by Google

$C_{21}H_{15}O_2N$ (317) Ber. C 79,4 H 5,99 N 4,42
Gef. „ 79,3 „ 6,07 „ 4,24.

Aus der alkalischen Lösung erhielt man nach dem Ansäuern durch Krystallisation aus Äther 5 mg einer Säure vom Schmelzp. 165—167°, die wegen ihrer intensiven roten $FeCl_3$-Reaktion als die *freie Hydroxamsäure* zu gelten hat. Von Iones und Hurd (a. a. O.) wird der Schmelzpunkt mit 175—176° angegeben.

1,591 mg Subst.: 4,60 mg CO_2, 0,87 mg H_2O.

$C_{21}H_{17}O_2N$ (303) Ber. C 79,2 H 5,62 Gef. C 78,9 H 6,07.

Reduktion des Nitriloxydes zu Triphenylmethyl-cyanid.

0,4 g des Nitriloxydes III wurde mit 15 ccm alkoholischer und 10 ccm konz. wäßriger Salzsäure nach Zugabe von 3 g fein granuliertem Zinn am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Suspension ging allmählich in Lösung und nachdem das Metall aufgelöst war, gab es nichts Ungelöstes mehr. Nach dem Erkalten krystallisierte das Nitril in feinen Prismen aus. Man verdünnte mit Wasser, saugte ab und krystallisierte die schon fast reine Substanz (Schmelzpunkt 127°) aus Eisessig um. Schmelzp. 129°.

4,329 mg Subst.: 14,17 mg CO_2, 2,23 mg H_2O.

$C_{20}H_{15}N$ (269) Ber. C 89,30 H 5,58 Gef. C 89,27 H 5,76.

Einwirkung von Phenylmagnesium-bromid auf Triphenylmethyl-nitriloxyd. Oxim von Benzpinakolin.

3 g des Nitriloxyds wurden, in absol. Äther gelöst, in der üblichen Weise mit der Grignard-Lösung aus 1,5 g Mg und 10 g Brombenzol (5facher Überschuß) zur Umsetzung gebracht. Nach längerem Kochen entsteht ein krystallines Einwirkungsprodukt. Man zersetzt mit verd. Schwefelsäure und gewinnt aus dem eingeengten Äther, den man zuvor mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt hat, das Oxim in schmalen länglichen Täfelchen, die, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 210° schmelzen. Ausbeute: 3,1 g.

4,500 mg Subst.: 14,17 mg CO_2, 2,40 mg H_2O. — 6,415 mg Subst.: 0,229 ccm N_2 (20°, 715 mm).

Digitized by Google

$C_{26}H_{21}ON$ (363)	Ber.	C 86,00	H 5,81	N 3,86
	Gef.	„ 85,88	„ 5,97	„ 3,91

Das Oxim hat keine nachweisbaren Säureeigenschaften. Es wird aus organischen Lösungsmitteln durch Lauge nicht herausgenommen. Dagegen ließ sich ein *Benzoyl-derivat* daraus erhalten.

0,25 g Subst. wurden in wenig Benzol gelöst, dazu fügte man 0,12 g Pyridin und schließlich 0,22 g Benzoylchlorid. Nach 12-stündigem Stehen war Pyridin-hydrochlorid auskrystallisiert. Die abgesaugte Lösung wurde i. V. eingedampft, der Rückstand mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit verd. NaOH und mit verd. H_2SO_4 gewaschen und nach dem Trocknen eingeengt. Das auskrystallierte Benzoyl-derivat reinigte man aus einem Gemisch von Alkohol–Benzol (3:1). Feine Nadeln vom Schmelzp. 175°.

3,762, 3,992 mg Subst.: 11,77, 12,38 mg CO_2, 1,90, 1,97 mg H_2O.

$C_{33}H_{25}O_2N$ (467)	Ber.	C 84,80	H 5,36
	Gef.	„ 85,33, 84,58	„ 5,65, 5,52.

Beckmannsche Umlagerung von Benzpinakolin-oxim.

0,6 g des Oxims wurde, in 6 g konz. Schwefelsäure gelöst (Gelbfärbung), eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in Wasser gegossen und die Fällung in Äther aufgenommen. Nach dem Einengen der Ätherlösung krystallisierte 0,1 g einer farblosen Substanz aus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser von 125° auf 129° stieg. Mischschmelzpunkt mit *Benzamid* 128°.

Aus der ätherischen Mutterlauge vom Benzamid wurde 0,38 g *Triphenyl-carbinol* isoliert. Schmelzp. 162°. Mischprobe ebenso.

Nitrimin des Benzpinakolins.

2 g Benzpinakolin-oxim werden in 70 ccm heißem Eisessig gelöst. Nach dem Abkühlen läßt man langsam, unter Umschütteln die Lösung von 2 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser zutropfen, fällt nach $^1/_2$ Stunde das Reaktionsprodukt mit 150 ccm Wasser aus und saugt den Niederschlag ab (2,1 g). Durch Umkrystallisieren aus Aceton gewinnt man das Nitrimin in rhombischen Blättchen, die bei 160° u. Zers. schmelzen.

Digitized by Google

4,303 mg Subst.: 12,54 mg CO_2, 2,00 mg H_2O. — 2,736, 5,942 mg Subst.: 0,167 (20°, 714 mm), 0,350 (18°, 714 mm) ccm N_2.

$C_{26}H_{20}O_2N_2$ (392)	Ber.	C 79,6	H 5,11	N 7,14
	Gef.	„ 79,42	„ 5,20	„ 6,68, 6,49.

Thermische Zersetzung. 0,163 g des Nitrimins wurde in CO_2-Atmosphäre zunächst auf 160°, dann bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 180° erhitzt.

Es wurden 9,50 ccm (26°, 712 mm) = 8,13 ccm (red.) Gas aufgefangen und als *Stickoxyd* nachgewiesen. Ber. 9,32 ccm.

Im Rückstand fanden sich *Benzonitril* und *Triphenylcarbinol.*

Reduktion des Nitrimins mit Natriumamalgam. Benzpinakolinhydrazon.

0,9 g Nitrimin wurde, in 60 ccm 96-proc. Alkohol suspendiert, mit einem Überschuß (150 g) von 2-proc. Natriumamalgam 6 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Dann wurde das Lösungsmittel i. V. weggedampft. Dabei wurden 4,9 ccm n/10-NH_3 bestimmt. Der Rückstand wurde mit Wasser digeriert und ausgeäthert. Die getrocknete und auf 15 ccm eingeengte Ätherlösung ließ 0,3 g des Hydrazons in derben Prismen auskrystallisieren. Schmelzp. 189°. Aus der Mutterlauge wurde noch 0,1 g gewonnen.

3,986 mg Subst.: 12,51 mg CO_2, 2,15 mg H_2O. — 4,891 mg Subst.: 0,33 ccm N_2 (17°, 721 mm).

$C_{26}H_{22}N_2$ (362)	Ber.	C 86,2	H 6,08	N 7,74
	Gef.	„ 85,7	„ 6,01	„ 7,53.

Kondensation mit Aceton. Das Hydrazon wurde 5 Stunden lang mit Aceton am Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden und bei 144—145° schmolzen.

3,656 mg Subst.: 11,60 mg CO_2, 2,03 mg H_2O.

$C_{29}H_{26}N_2$ (402) Ber. C 86,6 H 6,48 Gef. C 86,53 H 6,34.

Tetraphenyläthylen aus Benzpinakolin-hydrazon.

0,15 g Hydrazon wurde unter Erwärmen in 3 ccm über HgO destilliertem Xylol gelöst. Zu der siedenden Lösung fügte man nach und nach 1 g gelbes Quecksilberoxyd. Es trat bald Schwarzfärbung der Suspension ein, die Lösung färbte sich intensiv rot. Entfernte man für kurze Zeit die

Digitized by Google

Flamme, so beobachtete man nach dem Aufhören des Siedens deutliche Stickstoffentwicklung. Als man nach dem Eintragen des HgO noch weiter erhitzte, ging die Farbe der Lösung nach und nach auf Gelb zurück. Nach 25 Minuten wurde filtriert, mit Xylol nachgewaschen, das Lösungsmittel i. V. abgedampft, der Rückstand in Äther gelöst und der Kohlenwasserstoff nach dem Einengen der Lösung zur Krystallisation gebracht. Es krystallisierten 50 mg reines Tetraphenyl-äthylen vom Schmelzp. 221—222° aus. Die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat hielt diesen Schmelzpunkt. Aus der ätherischen Mutterlauge ließen sich noch weitere 10 mg isolieren.

Benzpinakolin-imin.

0,4 g Nitrimin wurde mit einer Lösung von 4 g $SnCl_2$ in 4 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm 35-proc. alkohol. Salzsäure 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs vorhandene Suspension ist nach dieser Zeit in Lösung gegangen. Der ausgefällte Niederschlag wird abfiltriert und in Äther aufgenommen. Um dies ganz zu erreichen, muß mitgefälltes Zinn-Doppelsalz durch Natriumlauge zerlegt werden. Die vereinigte Ätherlösung schüttelt man mit Lauge und isoliert aus ihr in der üblichen Weise 0,25 g an Reduktionsprodukt. Aus absolutem Alkohol Schmelzp. 165°.

4,236 mg Subst.: 13,93 mg CO_2, 2,27 mg H_2O. — 5,629 mg Subst.: 0,195 ccm N_2 (19°, 715 mm).

$C_{26}H_{21}N$ (347)	Ber.	C	89,9	H	6,04	N 4,03
	Gef.	„	89,69	„	6,00	„ 3,81.

In der wäßrigen Lösung war Ammoniak nachzuweisen.

Triphenylmethyläther
vom Triphenylacethydroxamsäurechlorid (VIII).

Zu 6,0 g trockenem Knallsilber, in 20 ccm Benzol suspendiert, fügt man allmählich, unter Schütteln die Lösung von 11,5 g Triphenylchlormethan in 20 ccm Benzol. Nach 12 stündigem Stehen wird abgesaugt, das Benzol i. V. abgedampft und der Rückstand mit Äther digeriert. Das Nitriloxyd bleibt unlöslich zurück (1,6 g); Schmelzp. 147—149°.

Digitized by Google

Der Inhalt der Ätherlösung krystallisiert beim Anreiben mit Eisessig (1,5 g). Durch Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel wird der Schmelzpunkt von 172° auf 174° bis 175° gesteigert.

4,111 mg Subst.: 12,50 mg CO_2, 2,05 mg H_2O. — 4,582 mg Subst.: 0,102 ccm N_2 (18°, 722 mm), 4,784 mg Subst.: 1,21 mg AgCl.

$C_{39}H_{30}ONCl$ (563,5)	Ber.	C 83,15	H 5,33	N 2,48	Cl 6,30
	Gef.	„ 82,93	„ 5,58	„ 2,48	„ 6,26.

Zur *Reduktion* wurde 0,5 g der Substanz mit 3 g fein granuliertem Zinn und alkoholischer Salzsäure 1 Stunde lang gekocht, dann wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Außer einer nicht näher untersuchten Verbindung vom Schmelzp. 226° wurde *Triphenylmethylcyanid* isoliert. Schmelzp. zuerst 120°, er stieg nach wiederholter Krystallisation aus Eisessig auf 128,5°. Mischschmelzp. 129°.

Aus der letzten ätherischen Mutterlauge wurde noch ein Stoff isoliert, der, aus wenig Benzol krystallisiert, bei 80°, dann aus Alkohol, bei 90° schmolz. Die Benzol-Additionsverbindung von *Triphenylmethan* schmilzt bei 80°, der reine Kohlenwasserstoff bei 92°.

Aromatische und hydroaromatische Halogenverbindungen aus β-Naphtol. Ein Beitrag zur Kenntnis des Verlaufes von Substitutionsreaktionen[1]);

von *K. Fries* und *K. Schimmelschmidt.*

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 11. November 1930.)

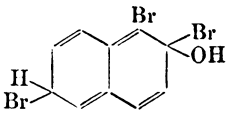
Nach den Angaben der Literatur[2]) sollen bei der Bromierung des β-Naphtols der Reihe nach die Stellen 1, 6 und 3 eingenommen werden. Die Erlenmeyersche Formel des Naphtalins läßt im Zusammenhang mit den für die Substitution von Phenolen geltenden Gesetzmäßigkeiten ohne

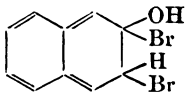
[1]) Frühere Mitteilung Fries u. Engel, A. 439, 232 (1924).

[2]) Armstrong u. Rositter, Proc. 87 u. 89 (1891); Franzen u. Stäuble, J. pr. [2] 103, 352 (1922).

Digitized by Google

weiteres nur die Besetzung der 1-Stellung voraussehen. Auch die Substitution in der 6-Stellung läßt sich verstehen, wenn man primär die Addition des Halogens an die Kohlenstoffatome 2 und 6, die Enden eines konjugierten Systems, annimmt (I). Daß diese stattfinden kann, folgt aus der Existenz des *amphi-Naphtochinons.*[1]) Die Besetzung der 3-Stellung bei der Bromierung des *Dibrom-1,6-naphtols-2* müßte — wenn von der Hydroxylgruppe die „dirigierende Wirkung" ausgeht — über das Additionsprodukt II erfolgen. Das aber ist ein Derivat des Naphtalindihydrids-2,3, zu dessen Bildung, wie man weiß, gar keine Neigung besteht.

I 

II 

Denkt man sich andererseits in dem *Dibrom-1,6-naphtol-2* die dirigierende und die Substitution erleichternde Wirkung der Hydroxylgruppe erschöpft — was tatsächlich der Fall ist, denn das dritte Bromatom wird ungleich schwerer aufgenommen als die beiden ersten —, so wäre die Einnahme der 3-Stellung durch das neu eintretende Bromatom anormal. Regelrecht wäre die Besetzung einer α-Stellung.

Aus diesen Gründen hatten wir Bedenken gegen die Richtigkeit der Literaturangaben; eine Nachprüfung ergab ihre Berechtigung. Das bei der Weiterbromierung des *Dibrom-1,6-naphtols-2* entstehende Tribromderivat[2]) ist das *Tribrom-1,4,6-naphtol-2* (III). Ehe wir unsere Gründe für diese Behauptung anführen, müssen wir auf folgendes hinweisen:

Wir fanden, daß die Entscheidung, ob in einem Halogensubstitutionsprodukt des β-Naphtols die 4-Stellung durch Halogen besetzt ist oder nicht, so getroffen werden kann, daß man die zu prüfende Verbindung zunächst in das ihr entsprechende Halogenderivat des β-Naphtochinons überführt.[3])

[1]) Vgl. hierzu die Substitutionsregeln von V. Vesely u. M. Jakes, Bull. Soc. Chim. d. Fr. [4] **33**, 955.

[2]) Unter dem Namen Providoform als Desinfektionsmittel benutzt.

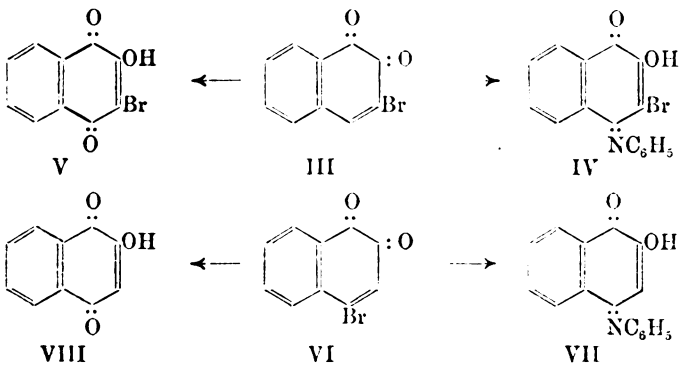
[3]) Das gelingt immer leicht durch Oxydation mit Salpetersäure, wenn in der 1-Stellung Halogen steht. Ist das nicht der Fall, so besetzt man sie zunächst mit Brom.

Digitized by Google

Dieses setzt sich mit Anilin leicht zu einem Derivat des *Oxy-2-naphtochinons-1,4* um; hierbei wird in der 4-Stellung stehendes Halogen durch den Anilinrest verdrängt, in 3-Stellung befindliches bleibt unangegriffen.[1])

Aus dem *Brom-3-naphtochinon-1,2* (III) geht also das *Brom-3-oxy-2-naphtochinon-anil-1,4* (IV) hervor und aus dem bisher noch nicht beschriebenen *Brom-4-naphtochinon-1,2* (VI) das *Oxy-2-naphtochinonanil-1,4* (VII).

Genau so liegen die Dinge bei einer Reaktion, die sich bei halogenierten β-Naphtochinonen durch Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure auslösen läßt. Gleichgültig, ob sich Halogen in 3- oder 4-Stellung befindet, stets wird die 4-Stellung durch die Hydroxylgruppe besetzt. So geht z. B. das *Brom-3-naphtochinon-1,2* (III) in ein halogenhaltiges und das Brom-4-derivat (VI) in das halogenfreie *Oxy-2-naphtochinon-1,4* über (V bzw. VIII). Auch beim Kochen mit Eisessig tritt die gleiche Reaktion ein; sie ist dann unter Umständen von einer zweiten begleitet. Ist nämlich die 4-Stellung durch Brom be-



setzt und die 3-Stellung frei, so findet merkwürdigerweise eine Verschiebung des Halogenatoms nach der 3-Stellung statt.

[1]) Schon in einer weit zurückreichenden Arbeit von Th. Zincke [B. 19, 2496 (1886)] findet man ein überzeugendes Beispiel für diese Regel, die wir in vielen Fällen erprobt und als durchaus zuverlässig befunden haben, solange man einen Überschuß des Anilins vermeidet. Geschieht das nicht, so treten die weiter unten beschriebenen Reaktionen ein. Ein Austausch gegen den Anilinrest findet aber niemals statt [vgl. hierzu B. 56, 1291 (1923) und B. 58, 1128 (1925)].

Digitized by Google

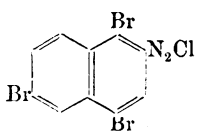
Aus *Brom-4-naphtochinon* (VI) z. B. erhält man hierbei das *Brom-3-oxy-2-naphtochinon-1,4* (V).

Die längere Einwirkung eines Überschusses von Anilin auf das *Brom-3-naphtochinon* (III) führt über das *Brom-3-oxy-2-naphtochinonanil-1,4* (IV) hinaus zum *Oxy-2-naphtochinonanil-1,4* und schließlich zu dem *Anilido-2-naphtochinonanil-1,4*. Der hierbei stattfindende Ersatz des in 3-Stellung befindlichen Halogens durch Wasserstoff ist von uns in vielen analogen Fällen beobachtet worden. Auch bei dieser Reaktion handelt es sich also um eine Regel, die zur Prüfung der Frage dienen kann, ob bei Halogenderivaten des *β-Naphtols* oder des *β-Naphtochinons* die 3-Stellung besetzt ist oder nicht.

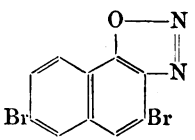
Die Entscheidung, ob in dem fraglichen Tribrom-*β*-naphtol die 1,3,6- oder die 1,4,6-Verbindung vorliegt, war mit Hilfe dieser Gesetzmäßigkeiten leicht zu treffen. Das aus ihm mit Salpetersäure entstehende Dibrom-*β*-naphtochinon liefert mit Anilin das auch aus dem *Brom-6-naphtochinon-1,2* erhältliche *Brom-6-oxy-2-naphtochinonanil-1,4* (XI); beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure geht es in das *Brom-6-oxy-2-naphtochinon-1,4* (XII) über. Hiernach liegt in dem Dibromchinon das *Dibrom-4,6-naphtochinon-1,2*[1]) (X) und demgemäß in der

[1]) In der Sammelliteratur ist bereits eine Verbindung dieser Konstitution aufgeführt, deren Eigenschaften aber ganz andere sind als die des wahren *Dibrom-4,6-naphtochinons-1,2*. Nach Claus u. Jack [J. pr. [2] **57**, 15 (1898)] entsteht sie aus dem Diazoniumsalz des *Tribrom-1,4,6-naphtylamins* (a) beim Kochen mit Wasser. Herr Dr. B. Heinemann hat den Versuch nachgearbeitet und zunächst festgestellt, daß in der Clausschen Tribromverbindung das *Tribrom-1,3,6-naphtylamin-2* vorliegt. Weiterhin fand er, daß das von Claus u. Jack aus dem Diazoniumsalz dieses Amins erhaltene Reaktionsprodukt wohl äußerlich einem gebromten *β*-Naphtochinon ähnlich sieht. Es ist aber stickstoffhaltig. In ihm liegt ein Diazooxyd von der Formel (b) vor, dessen Entstehung aus dem Diazoniumsalz (analog a) verständlich ist, wenn man weiß, daß die Diazogruppe auf die Beweglichkeit ortho- und paraständiger Halogenatome einen ähnlichen Einfluß ausübt wie die Nitrogruppe.

a)

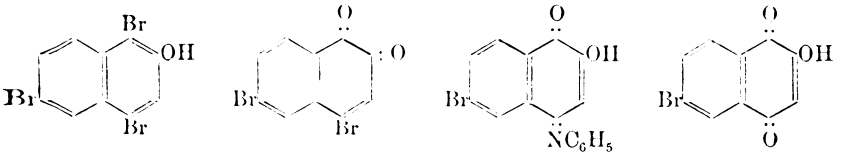


b)



Digitized by Google

bisher als Tribrom-1,3,6-naphtol angesehene Verbindung das *1,4,6-Tribrom-naphtol-2* (IX) vor.



IX X XI XII

Nach dieser Feststellung war es unser Bestreben, das wahre *Tribrom-1,3,6-naphtol-2* in die Hände zu bekommen. Das ist uns auch geglückt und zwar auf 2 Wegen, einmal ausgehend vom *β-Naphtol*, das andere Mal von der *Oxy-2-naphtoesäure-3*.

Die hierbei verwendeten Methoden und beobachteten eigenartigen Reaktionen scheinen uns der Mitteilung wert, zumal ihre Kenntnis eine Erklärung dafür liefert, daß bei der Bromierung des *β-Naphtols* unter wechselnden Bedingungen häufig Abweichungen von der Regel eintreten, wonach zuerst der Reihe nach die Stellen 1,6 und 4 durch Brom besetzt werden. Diese Abweichungen sind nur scheinbare und dadurch bedingt, daß während der Bromierung vielfach Ketobromide (z. B. das *Dibrom-1,1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* und noch häufiger das *Tribrom-1,1,6-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2*) auftreten, bei denen die weitere Einwirkung des Halogens einen ganz anderen Verlauf nimmt als bei echten Naphtalinderivaten.

Die aus β-Naphtol mit einem Überschuß von Brom entstehenden höher gebromten Substitutionsprodukte[1]) sind meistens erst in sekundärer Reaktion aus Bromierungsprodukten

[1]) Mit der Bromierung des β-Naphtols und den aus den Bromierungsprodukten gewinnbaren Chinonen haben sich eingehend H. E. Armstrong und Mitarbeiter beschäftigt. Die Ergebnisse der umfangreichen Arbeiten sind aber leider zum größten Teil nur in Form kurzer vorläufiger Mitteilungen, meist nur in tabellarischer Form, veröffentlicht. Report of the British Association for the Advancement of Science **1901, 52; 1902, 176; 1903, 174.** In die Sammelliteratur sind sie nicht aufgenommen worden. Die Angaben sind, soweit eine Nachprüfung möglich war, sehr zuverlässig. Nur ist damals die Stellung der Bromatome nicht immer richtig angegeben.

Digitized by Google

der Ketobromide durch Reduktion hervorgegangen. Die Rolle des Reduktionsmittels übernimmt dabei, wie sich an reinen Ketobromiden leicht nachweisen läßt, der während der Bromierung freiwerdende Bromwasserstoff.

Dieses Durcheinander der sich abwickelnden Reaktionen bringt die Entstehung vieler Stellungsisomerer mit sich, die sich mittels Substitutionsregeln nicht voraussehen lassen.

Z. B. konnten wir aus dem bei der Bromierung des β-Naphtols in Eisessiglösung entstehenden Gemisch von Tetrabromsubstitutionsprodukten mit Sicherheit die 1,3,4,6-, die 1,3,5,6- und die 1,3,6,8-Tetrabromverbindung rein herausholen; die Zahl der tatsächlich gebildeten ist bestimmt größer. Soviel sieht man aber, daß die beiden zuletzt genannten nicht die Produkte einfacher Substitutionsvorgänge sind, weil die 4-Stellung, die normalerweise nach den Stellen 1 und 6 eingenommen wird, frei ist.[1])

Zunächst möge der Weg geschildert werden, der vom β-Naphtol zum *Tribrom-1,3,6-naphtol-2* führt.

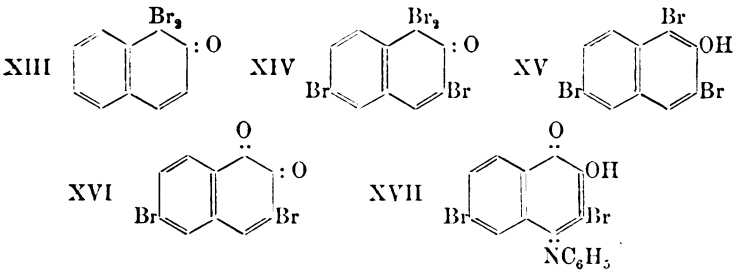
Wird bei der Bromierung des β-Naphtols in Eisessiglösung durch Zusatz von Natriumacetat dafür gesorgt, daß der bei der Substitution auftretende Bromwasserstoff gebunden wird, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf, als es sonst der Fall ist. Über das als Zwischenprodukt auftretende *Dibrom-1,1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* (XIII) hinaus führt die Einwirkung des Halogens zum *Tetrabrom-1,1,3,6-oxo-2-naphtalin dihydrid-1,2* (XIV), aus dem man durch Reduktion das gewünschte *Tribrom-1,3,6-naphtol-2* (XV) erhalten kann.

Daß der Tetrabromverbindung die Formel XIV zukommt, geht aus den folgenden Überlegungen hervor:

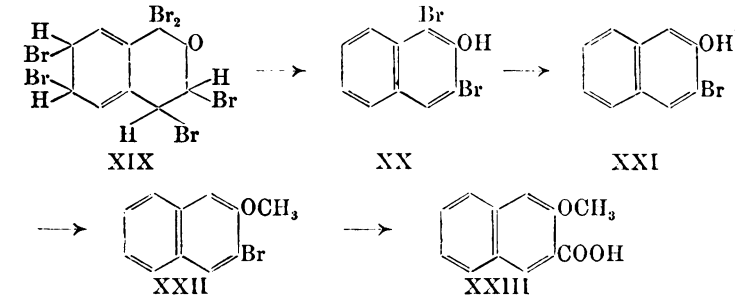
[1]) Auch die Tatsache, daß bei der Bromierung des acetylierten *β-Naphtylamins* mit einem Überschuß des Halogens das Tribrom-1,3,6-derivat entsteht, dürfte durch die Zwischenbildung ketobromidähnlicher Verbindungen ihre Erklärung finden. Schon die recht schlechte Ausbeute spricht gegen die Annahme einer normal verlaufenden Substitution. Der von Franzen u. Stäuble [J. pr. **101**, 61 (1920)] geführte Beweis, daß in dem *Tribrom-β-naphtylamin* vom Schmelzp. 143° die 1,3,6-Verbindung vorliegt, beruht auf Analogieschlüssen und schien uns unsicher. Durch Umwandlung des Amins in das *Tribrom-1,3,6-naphtol-2* hat Herr Dr. B. Heinemann die Zweifel behoben.

Digitized by Google

Das Tetrabromketobromid entsteht auch aus dem *Tribrom-1,1,6-oxo-2-naphtalindihydrid* durch Bromierung, und es liefert bei der Oxydation *Brom-4-phtalsäure*. Hiernach ist nur noch die Stellung eines Bromatoms fraglich. Dieses muß die 3-Stellung einnehmen, weil durch Oxydation mit Salpetersäure ein Dibrom-naphtochinon entsteht, in dem die 4-Stellung unbesetzt ist; mit Anilin bildet es nämlich ohne Bromaustritt ein Derivat des *Oxy-2-naphtochinonanils-1,4*. Für dieses kommt hiernach nur die Formel XVII in Frage, während das gebromte Chinon der Formel XVI entsprechen muß. Mit dieser Auffassung in Übereinstimmung steht die Tatsache, daß sich beim Kochen des Chinons mit Eisessig oder Alkohol-Salzsäure — wiederum ohne Halogenaustritt — ein Oxy-chinon, das *Dibrom-3,6-oxy-2-naphtochinon-1,4*, bildet.



Es besteht noch eine weitere Möglichkeit, um ausgehend vom *Dibrom-1,1-oxo-2-naphtalindihydrid* (XIII) zur Tribromverbindung XV zu gelangen. Nimmt man die Weiterbromierung des Ketobromids XIII nicht — wie es in dem vorher erörterten Beispiel der Fall ist — in Eisessig, sondern in Chloroformlösung vor, so geht die Reaktion einen anderen

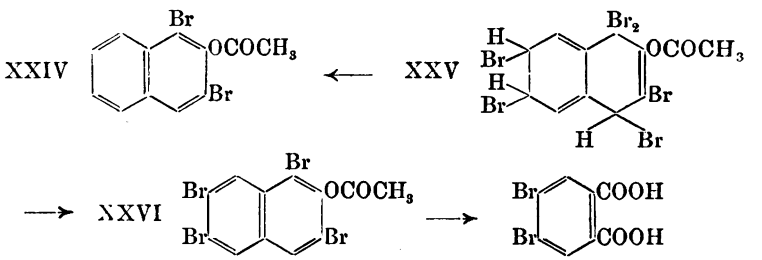


Digitized by Google

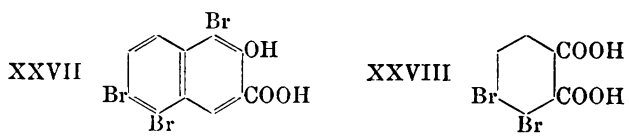
Weg als dort. Es entsteht eine Hexabromverbindung von der Formel XIX, die zu *Dibrom-1,3-naphtol-2* (XX) reduzierbar ist; daraus bildet sich durch Bromierung in Eisessiglösung die gewünschte Tribromverbindung (XV).

Der Beweis, daß in dem bei der Reduktion entstehenden Dibromnaphtol das 1,3-Derivat (XX) vorliegt, wurde sowohl durch die Umwandlung in den Methyläther der *2,3-Oxynaphtoesäure* (über die Verbindungen XXI und XXII) als auch durch die Oxydation zu dem schon bekannten *Brom-3-naphtochinon-1,2*[1]) erbracht.

Es ist noch die Frage zu beantworten, wie wir dazu kommen, der Hexabromverbindung die Formel XIX zu erteilen. Sie bildet eine von der Enolform abzuleitende Acetylverbindung (XXV), die sich einerseits durch Reduktion in das Acetylderivat des *Dibrom-1,3-naphtols* (XXIV), andererseits durch Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff in die Acetylverbindung eines *Tetrabromnaphtols* umwandeln läßt; da die letzte zur Dibrom-4,5-phtalsäure oxydiert wird, muß ihr Formel XXVI zukommen. Allen diesen Tatsachen wird die der Hexabromverbindung zuerteilte Formel XIX gerecht.



Wir erwähnten oben, daß uns das *Tribrom-1,3,6-naphtol-2* auch von der *Oxy-2-naphtoesäure-3* aus in die Hände gefallen ist. Dabei war wieder das *Dibrom-1,3-naphtol-2* das Vorprodukt. Die Bromierung der Oxysäure in Eisessiglösung führt, über die 1,6-Dibromverbindung hinaus, zur *Tribrom-1,5,6-oxy-2-naphtoesäure-3* (XXVII), deren Konstitution aus



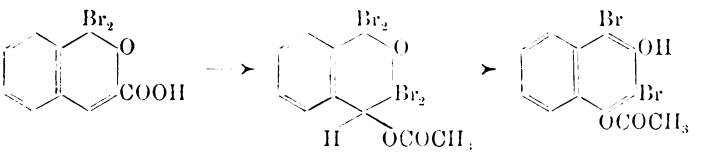
[1]) Zincke, B. 27, 737 (1897).

Digitized by Google

ihrer Oxydation zur bisher noch unbekannten *Dibrom-3,4-phtalsäure* (XXVIII) folgt.

Es ist verständlich, daß das dritte Bromatom nicht, wie beim β-Naphtol, die 4-Stellung einnimmt, sondern die benachbarte α-Stellung.

Einen ganz anderen und merkwürdigen Verlauf nimmt aber die Bromierung der Oxysäure, wenn man den sich bildenden Bromwasserstoff von vornherein durch Zusatz von Natriumacetat abfängt. Das zweifellos zunächst gebildete, aber nicht faßbare Ketobromid XXIX geht unter Austritt von Kohlensäure in guter Ausbeute in eine Verbindung $C_{11}H_8O_3Br_4$ über, der die Formel XXX zukommt, da sie durch Zinnchlorür zur Monoacetylverbindung eines *Dibrom-dioxynaphtols* reduziert wird, in dem das Naphtoresorcinderivat XXXI vorliegt, entsteht doch aus ihr durch Acetylierung die bekannte Diacetylverbindung des *Dibrom-1,3-dioxy-2,4-naphtalins*. Unter dem Einfluß von Bromwasserstoff-Eisessig bildet sich aus der Tetrabromverbindung XXX das bereits bekannte[1]) *Tribrom-1,3,6-dioxy-2,4-naphtalin*.



XXIX XXX XXXI

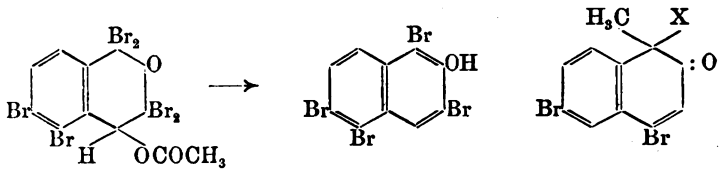
Wie sich durch Reduktion der Acetobromglucose mit Zinkstaub und Eisessig das Triacetylglucal bildet, so entsteht unter den gleichen Bedingungen aus der Tetrabromverbindung XXX das gewünschte *Dibrom-1,3-naphtol-2* (XX).

Die weitere Bromierung der *Tribrom-1,5,6-oxy-2-naphtoesäure-3* (XXVII) in Eisessiglösung bei Gegenwart von Natriumacetat nimmt den gleichen Verlauf wie die der halogenfreien Säure. Sie führt zu einer Verbindung von der Formel XXXII, aus der durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig das *Tetrabrom-1,3,5,6-naphtol* (XXXIII) hervorgeht, das sich auf diese Weise am sichersten herstellen läßt.

---

[1]) R. Meyer u. K. Wolfsleben, B. 44, 1958 (1911).

Digitized by Google



XXXII XXXIII XXXIV

Auch das als 3,6-Dibrom-derivat[1]) beschriebene Bromierungsprodukt des *Methyl-1-naphtols-2* ist in Wahrheit *Dibrom-4,6-methyl-1-naphtol-2*; denn die aus ihm herstellbaren chinoiden Verbindungen, das Chinol (XXXIV, X = OH) und das Chinamin (XXXIV, X = NHC_6H_5), enthalten beide ein leicht austauschbares Bromatom.[2]) Nach den bei den Bromderivaten des β-Naphtochinons beobachteten Gesetzmäßigkeiten kann es sich hierbei nur um ein in 4-Stellung befindliches Halogenatom handeln.

Für die Gewinnung des wirklichen *Dibrom-3,6-methyl-1-naphtols-2* kann man die gleiche Methode verwenden, die zur Darstellung des *Tribrom-1,3,6-naphtols-2* dient.

Verlauf der Bromierung.

Es ließ sich experimentell feststellen, daß die Bildung von Bromnaphtol und Bromwasserstoff aus β-Naphtol und Brom ein typisch umkehrbarer Vorgang ist:

$$C_{10}H_7OH + Br_2 \rightleftarrows C_{10}H_6BrOH + HBr$$

Läßt man die Reaktion in Eisessiglösung verlaufen, so ist das Gleichgewicht normalerweise stark nach der rechten Seite verschoben. Durch Erhöhung der Bromwasserstoffkonzentration und gleichzeitige Fortnahme des Broms (Zusatz der berechneten Menge Jodkalium oder Zinnchlorür) läßt es sich aber nach der linken Seite treiben; dieser Vorgang spielt sich bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden, bei 100° in wenigen Sekunden ab.[3])

Nun besteht kein Zweifel, daß hydroaromatische Additionsverbindungen (z. B. b) die primären Produkte der Einwirkung von Halogen sind; dafür spricht ganz eindeutig die

[1]) B. 39, 443 (1906).

[2]) Siehe Versuche S. 291.

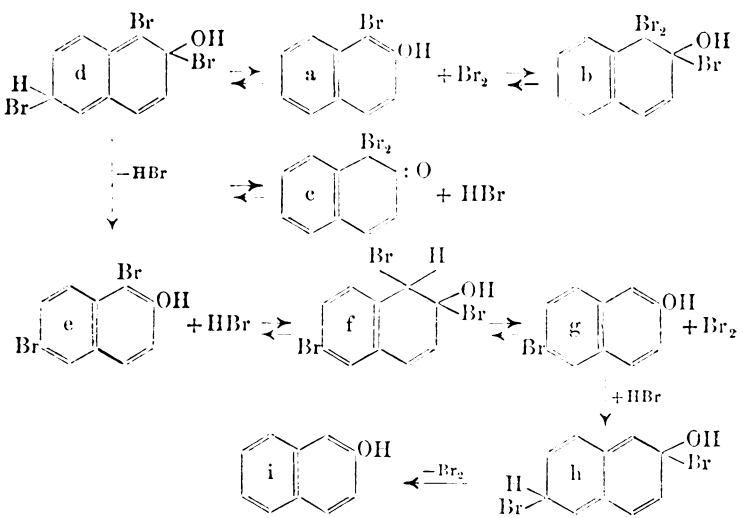
[3]) Die völlig glatt verlaufende Reaktion ist nicht zu verwechseln mit der lange bekannten Reduktion des Bromnaphtols mit nascierendem Wasserstoff, die energischer Einwirkung bedarf.

Digitized by Google

Tatsache, daß in gewissen Fällen — so bei der Bromierung des *Brom-1-naphtols-2* — statt des Substitutionsproduktes sogenannte Ketobromide (analog c) entstehen, wenn man das Ansammeln freien Bromwasserstoffs hindert.

Die Umwandlung dieser Ketobromide in isomere Substitutionsprodukte unter der Einwirkung von Bromwasserstoff[1]) muß über die gleichen Additionsprodukte (b) führen.

Nachdem wir fanden, daß sich *Tribrom-1,1,6-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* mit Bromwasserstoff-Eisessig glatt zu Brom und *Dibrom-1,6-naphtol* umsetzt, glauben wir nicht mehr, daß es sich bei dem Übergange des aus *Dibrom-1,1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* (c) und Bromwasserstoff entstehenden hypothetischen *Tribrom-1,1,2-oxy-2-naphtalindihydrids* (b) in *Dibrom-1,6-naphtol* (e) um eine intramolekulare Wanderung des Broms von der 1- in die 6-Stellung handelt, wie es Fries und Engel annahmen. Die Reaktion wird sich vielmehr im Sinne des folgenden Schemas abspielen:[2])



[1]) Fries u. Engel, a. a. O.

[2]) Die Tatsache, daß aus dem Ketobromid c mit Chlorwasserstoff *Dibrom-1,6-naphtol-2* entsteht, ist analog zu erklären; hierbei muß man annehmen, daß Chlorbrom sich nur in einem Sinne an das Brom-naphtol a anlagert: Brom geht in die 6-Stellung und Chlor in die 2-Stellung (analog d).

Digitized by Google

Bei der Einwirkung von Brom auf das *Brom-1-naphtol* (a) in Eisessiglösung spielen sich zwei konkurrierende Additionsreaktionen ab, von denen die eine (a → b) weit rascher erfolgt als die andere (a → d); denn setzt man zur frisch bromierten Lösung Natriumacetat und gießt sofort auf Eis, so erhält man fast ausschließlich das Ketobromid (c). Läßt man die Lösung aber stehen, so verschiebt sich das Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rascher nach links, und es findet sich im wesentlichen nur *Dibrom-1,6-naphtol* (e) vor. Diese Verschiebung ist durch die Tatsache bedingt, daß die Reaktion d → e als nicht umkehrbar anzusehen ist. Die Addition von Bromwasserstoff an e führt praktisch nur zu f, was daraus folgt, daß bei Zugabe brombindender Mittel (KJ oder $SnCl_2$) nur *Brom-6-naphtol-2* entsteht; *Brom-1-naphtol-2*, das aus d hervorgehen müßte, läßt sich nicht nachweisen.

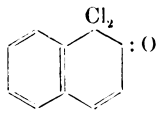
Nur bei großer Bromwasserstoffkonzentration und hoher Temperatur (etwa 150°) spielt sich langsam auch ein der Reaktion e → d → a entsprechender Vorgang g → h → i ab, indem aus dem primär gebildeten *Brom-6-naphtol-2* das β-Naphtol zurückgewonnen wird.

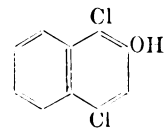
Bei genügend hoher Konzentration des Bromwasserstoffs kann man das ganze komplizierte System abhängiger Gleichgewichte von dem einen (c) bis zum anderen (i) äußersten Flügel durchlaufen. Man muß nur nach Erreichung der Stufe e durch Zugabe geeigneter Mittel für die Beseitigung des Broms sorgen.[1]) Festhalten lassen sich dabei die Zwischenstufen a, e und g. Die rückläufige Verschiebung ist nur auf Teilstrecken praktisch zu verwirklichen, weil die Vorgänge i → h und e → d durch rascher verlaufende Additionen in 1,2-Stellung (e → f) praktisch ausgeschaltet werden.

Wir haben auch das Verhalten des *Dichlor-1,1-oxo-2-naphtalindihydrids-1,2* (XXXV) gegen Chlorwasserstoff geprüft. Es tritt, wie bei der Bromverbindung, Umwandlung in ein isomeres Substitutionsprodukt, das *Dichlor-1,4-naphtol-2* ein (XXXVI).

[1]) Setzt man sie von vornherein zu, so bleibt die Reaktion bei a stehen.

Digitized by Google

XXXV 

XXXVI 

Der Verlauf dieser Umwandlung ist durch ein dem obigen Schema ähnliches wiederzugeben, nur tritt an die Stelle der 2,6-Addition die in 1,4-Stellung. Daß Chlor und Brom und auch Chlor- und Bromwasserstoff sich an verschiedene Stellen addieren, ist auffällig. Der von Bror Holmberg[1]) bei seinen stereochemischen Studien benutzte Begriff der Reaktionsdistanzen ist geeignet, solche nicht selten beobachteten Unterschiede dem Verständnis näherzubringen.

Bemerkt sei noch, daß auch die Substitution des β-Naphtols durch Chlor sich als ein umkehrbarer Vorgang erwiesen hat. Mit einer Lösung von Chlorwasserstoff-Eisessig und bei Anwesenheit von Zinnchlorür als chlorschluckendem Mittel, läßt sich aus *Chlor-1-naphtol-2* das *Naphtol-2*, aus *Dichlor-1,4-naphtol-2* das *Chlor-4-naphtol-2* gewinnen.

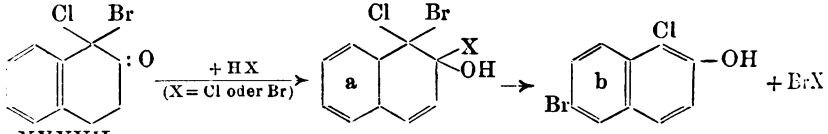
Während aber bei der analogen Bromverbindung die Reaktion bei 100° in wenigen Sekunden beendet ist, sind hier mehrere Stunden dazu erforderlich.

Für die richtige Deutung des Reaktionsverlaufes bei der Umwandlung von Ketohalogeniden in die isomeren halogensubstituierten Naphtole unter dem Einfluß von Halogenwasserstoff schien uns die Beantwortung der Frage wichtig, wie sich ein gemischtes Ketohalogenid, z. B. eine Verbindung von der Konstitution XXXVII, bei dieser Reaktion verhält. Handelt es sich um eine intramolekulare Umlagerung, wie sie Fries und Engel[2]) annahmen, so sollte man erwarten, daß am raschesten das leichter bewegliche Chlor den Platz mit einem Wasserstoffatom tauscht, so daß entweder ein einheitliches Reaktionsprodukt — ein Chlorbromnaphtol — mit Brom in der 1-Stellung erhalten wird, oder doch wenigstens ein Gemisch, in dem dieses vorherrscht. Geht die Reaktion aber den Weg, der ihr nach dem obigen Schema vorgezeichnet ist, so läßt sich auf Grund der in ähnlichen Fällen beob-

[1]) B. 59, 125 (1926). [2]) Fries u. Engel, a. a. O.

Digitized by Google

achteten Gesetzmäßigkeit, wonach ein Molekül Brom viel leichter abgegeben wird als ein Molekül Chlor, erwarten, daß die mit Halogenwasserstoff primär entstehende hypothetische Verbindung (a) leichter in Chlornaphtol und ein Molekül Brom (bzw. Chlorbrom) als in Bromnaphtol und ein Molekül Chlorbrom (bzw. Chlor) zerfällt. Das Endprodukt der Reaktion müßte hiernach zur Hauptsache ein bromiertes *Chlor-1-naphtol-2* sein.



XXXVII

Die experimentellen Ergebnisse sprechen zugunsten der letzten Auffassung. Das sowohl aus *Chlor-1-naphtol-2* und *Brom* als auch aus *Brom-1-naphtol-2* und Chlor entstehende *Chlor-1-brom-1-oxo-2-naphtalindihydrid* (XXXVII)[1]) wird nämlich unter dem Einfluß von Bromwasserstoff, aber auch unter dem von Chlorwasserstoff, ausschließlich in *Chlor-1-brom-6-naphtol-2* (b) umgewandelt.

Auch bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung erhält man ein einheitliches Reaktionsprodukt, das *Chlor-1-naphtol-2*.

Einiges zur Chemie der „Ketohalogenide".

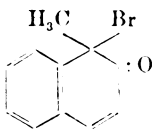
Die *Ketohalogenide* vom Typus XXXVIII sind durch die Reaktionsfähigkeit des Halogens ausgezeichnet. Mit Aminen treten sie leicht in Umsetzung unter Bildung der *Chinamine*[2]), mit Silberacetat lassen sie sich in die Acetylverbindungen von *Chinolen* überführen.[3]). Danach konnte man voraussehen, daß die Einwirkung von Alkoholaten und Phenolaten zu Chinoläthern führt. Unter diesen Äthern bietet der aus dem *Brom-1-methyl-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* und dem Natrium-

[1]) Seine Entstehung von beiden Seiten her ist ein neuer besonders anschaulicher Beweis für die Richtigkeit der Zinckeschen Auffassung der Ketohalogenide. Ich erwähne das, weil auch jetzt noch gelegentlich die alte Benediktsche Formulierung in Betracht gezogen wird.

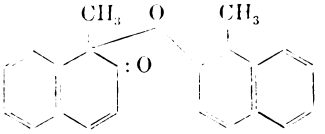
[2]) A. **462**, 1 (1928); **470**, 20 (1929). [3]) B. **41**, 2614 (1908).

Digitized by Google

salz des *Methyl-1-naphtols-2* entstehende (XXXIX) einiges Interesse. Er ist identisch mit dem sogenannten *Dehydromethyl-1-naphtol-2*[1]), einem Oxydationsprodukt des *Methyl-1-naphtols-2*, dessen Konstitution man aus seinem Verhalten gefolgert hatte.



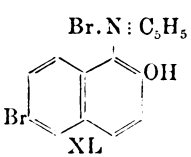
XXXVIII



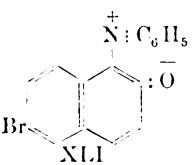
XXXIX

Auch in den einfachen Ketohalogeniden ist das Halogen sehr beweglich. Bemerkenswert ist das Verhalten des *Dibrom-1,1-oxo-2-naphtalindihydrids-1,2* (XIII) gegen Pyridin. In einer stürmisch verlaufenden Reaktion erhält man eine Pyridiniumverbindung, der die Formel XL zukommt.[2])

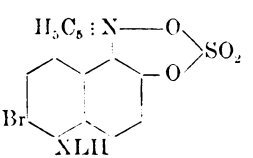
Zweifellos ist sie aus einem primär sich bildenden chinaminartigen Reaktionsprodukt, das sich nicht fassen ließ, durch Umlagerung hervorgegangen. Sie ist auffälligerweise gelb gefärbt und wandelt sich mit Natriumacetat in das orangerote betainartige Gebilde XLI um. Aus diesem läßt sich mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure ein eigenartiges cyclisches Estersalz der Schwefelsäure (XLII) gewinnen, das farblos und gegen Alkalien ziemlich widerstandsfähig ist. Bei längerem Kochen mit Eisessig wird es zu dem gelb gefärbten schwefelsauren Salz der Pyridiniumverbindung aufgespalten.



XL



XLI



XLII

Versuche.

Inhaltsübersicht.

I. Aus Oxy-2-naphtoesäure-3 gewonnene Verbindungen.

Substitutionsprodukt, Derivate des *Naphtoresorcins*, *Dibrom-*

[1]) Pummerer u. Cherbuliez, B. **47**, 2957 (1914); **52**, 1392 (1919).

[2]) Die Versuche über die Pyridiniumverbindung hat Herr Dr. B. Heinemann ausgeführt.

Digitized by Google

1,3-naphtol-2, Brom-3-naphtol-2, Brom-3-naphtochinon und Umwandlungsprodukte.

II. Monobromverbindungen.
Brom-4-naphtol-2, Brom-4- und *Brom-6-naphtochinon* und Umwandlungsprodukte.

III. Tribrom-1, 3, 6- und -1, 4, 6-naphtol-2 und Derivate.
Tetrabromketobromid XIV, Dibrom-3,6- und *-4,6-naphtochinon-1,2* und Umwandlungsprodukte.

IV. Tetrabromsubstitutionsprodukte des β-Naphtols (1,3,4,6 und 1,3,5,6) und Derivate.
Tribrom-3,4,6- und *3,5,6-naphtochinon-1,2* und Umwandlungsprodukte.

V. Aus Dibrom-1,1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2 gewonnene Verbindungen.
Hexabromketobromid XIX und Umwandlungsprodukte. *Tetrabrom-1,3,6,7-naphtol-2.*

VI. Versuche in der Reihe des Oxy-2-methyl-1-naphtalins. Bromsubstitutionsprodukte, Ketobromide und Umwandlungsprodukte.

VII. Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf Halogenderivate des β-Naphtols. (Umkehrung des Substitutionsvorganges.)

VIII. Einfache und gemischte Ketohalogenide aus β-Naphtol und Umwandlungsprodukte.
Pyridinderivate XL—XLII, Dehydro-(methyl-1-naphtol-2).

I. Aus Oxy-2-naphtalin-carbonsäure-3 gewonnene Verbindungen.

Tribrom-1,5,6-oxy-2-naphtalin-carbonsäure-3 (XXVII).

20 g 2,3-Oxynaphtoesäure werden in 300 ccm Eisessig heiß gelöst und auf dem Wasserbade unter Rühren mit 80 ccm Brom versetzt. Nach einer Stunde wird abgekühlt und nach dem Stehen über Nacht das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abgesaugt. Nach dem Auskochen mit wenig Eisessig verbleiben hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 315°; durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol (leicht löslich) steigt der Schmelzpunkt auf 320°. Ausbeute etwa 80 Proc. d. Th.

In Xylol, Eisessig und Aceton ziemlich schwer, in den meisten anderen Lösungsmitteln schwer löslich.

0,1503 g Subst.: 0,1990 g AgBr.

$C_{11}H_5O_3Br_3$ (424,8) Ber. Br 56,43 Gef. Br 56,34.

Digitized by Google

Gegen weitere Bromierung erweist sich die Verbindung als sehr beständig. Durch Oxydation erhält man die in der Literatur noch nicht verzeichnete

Dibrom-3,4-phtalsäure (XXVIII).

20 g Tribromverbindung werden mit 300 ccm Salpetersäure (1,4) 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann wird die Lösung auf etwa 100 ccm eingedampft. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit wenig Wasser abgedeckt. Zur Reinigung wird in einer eben ausreichenden Menge 2n-Soda gelöst, wobei etwas alkaliunlösliches Produkt zurückbleibt. Die filtrierte Lösung des Natriumsalzes wird mit einem großen Überschuß rauchender Salzsäure versetzt, worauf die Säure in weißen Krystallen ausfällt, die bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 194° schmelzen. Durch Umkrystallisieren aus Wasser oder Aceton-Benzol oder Eisessig steigt der Schmelzpunkt auf 196°. Die Säure ist in Benzin, Benzol und Xylol schwer, in Eisessig, Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich.

0,1643 g Subst.: 0,1904 g AgBr.

$C_8H_4O_4Br_2$ (323,8) Ber. Br 49,36 Gef. Br 49,32.

Mit der nach Ullmann[1]) dargestellten *Dibrom-3,5-phtalsäure* (Schmelzp. 194°, Ullmann 198°, Anhydrid 121,5°) gibt die Säure eine starke Schmelzpunktserniedrigung, desgleichen mit der Dibrom-4,5-verbindung (Schmelzp. 209°)[2]).

Anhydrid. Dargestellt durch $^1/_4$std. Erhitzen der Säure auf 220°. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Eisessig bei 148,5°. Zur Analyse wurde mehrmals aus Chloroform–Ligroin umkrystallisiert.

0,1188 g Subst.: 0,1465 g AgBr.

$C_8H_2O_3Br_2$ (305,9) Ber. Br 52,26 Gef. Br 52,48.

In Benzol spielend leicht, in Eisessig und Essigsäureanhydrid leicht, in Äther mittelschwer löslich. Leicht wird die Säure zurückgebildet durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Soda (Schmelzp. 196°).

Tetrabrom-1,1,3,3-oxo-2-acetoxy-4-naphtalintetrahydrid-1,2,3,4 (XXX).

94 g *Oxy-2-naphtalin-carbonsäure-3* ($^1/_2$ Mol) werden zusammen mit 300 g krystallisiertem Natriumacetat in 1 Liter Eisessig gelöst. Zu der

[1]) B. 44, 427 (1911). [2]) Anm. 1 S. 288.

Digitized by Google

eisgekühlten Lösung gibt man dann rasch unter kräftigem Schütteln 110 ccm Brom, das unter stürmischer Kohlendioxydentwicklung aufgenommen wird. Man gießt nun die Lösung unter Rühren auf wenig Eis, wobei das Reaktionsprodukt in gut filtrierbarer Form zur Abscheidung kommt. Dieses Rohprodukt wird zunächst durch mehrmaliges Anreiben mit Eisessig und darauffolgendes scharfes Absaugen der Mutterlauge gereinigt. Man erhält so ein weißes Pulver. Ausbeute 180 g. Zur völligen Reinigung krystallisiert man das Rohprodukt aus Benzol–Benzin um. Farblose, prächtig ausgebildete Krystalle vom Habitus des Kupfersulfats. Sie schmelzen bei raschem Erhitzen unzersetzt bei 140°; bei 155° tritt heftige Zersetzung ein. Läßt sich auch aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisieren. In Aceton und Chloroform leicht löslich, schwer in Benzin.

0,4512 g Subst.: 0,4578 g CO_2, 0,0678 g H_2O. — 0,1856 g, 0,1346 g Subst.: 0,2686 g, 0,1944 g AgBr.

$C_{12}H_8O_3Br_4$ (519,7) Ber. C 27,71 H 1,55 Br 61,51
Gef. „ 27,67 „ 1,68 „ 61,59, 61,46.

Die Verbindung setzt aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit.

In Alkalien ist sie unlöslich; bei längerer Einwirkung der Laugen tritt weitgehende Zersetzung ein. Mit Zinkstaub entsteht *Dibrom-1,3-naphtol-2*.

Dibrom-1,3-oxy-2-acetoxy-4-naphtalin (XXXI).

26 g ($^1/_{20}$ Mol) der durch Anreiben mit Eisessig gereinigten, vorher beschriebenen Verbindung werden in 200 ccm heißem Alkohol gelöst. Zu der warmen Lösung gibt man dann 26 g krystallisiertes Zinnchlorür, die in 50 ccm konz. Salzsäure aufgelöst sind. Unter starker Erwärmung geht die Reduktion vor sich. Die klare Lösung wird nun ohne Rücksicht auf etwa bereits sich ausscheidende Krystalle in 1 Liter Wasser eingerührt. Es fällt ein farbloses Produkt aus, das nach einigem Stehen abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, dann mit wenig Alkohol angeteigt, scharf abgesaugt, mit Petroläther nachgewaschen und getrocknet wird. Man erhält so 14 g eines weißen pudrigen Produktes, das bei 145° schmilzt. Zur Reinigung wird es aus Eisessig umkrystallisiert. Kleine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 148°.

0,1435, 0,1595 g Subst.: 0,1499, 0,1660 g AgBr.

$C_{12}H_8O_3Br_2$ (359,9) Ber. Br 44,41 Gef. Br 44,45, 44,29.

Löst sich leicht in verdünnter Natronlauge. Die anfangs

Digitized by Google

ellgelb gefärbte Lösung wird rasch braun und später grünschwarz.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Krystallisiert aus Alkohol in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 122°. (Ber. Br 39,77, Gef. Br 39,57.) Identisch mit der schon beschriebenen Verbindung vom Schmelzp. 125°.[1])

Die Verseifung von XXXI zu *Dibrom-1,3-dioxy-2,4-naphtalin*[2]) ist bislang nicht gelungen, weder mit alkalischen noch mit sauren Mitteln. Wie man es bei einem *Brom-2-naphtol-1-derivat* erwarten kann, treten unter dem Einfluß des Alkalis weitgehende Zersetzungen ein.

Dibrom-1,1'-tetraoxy-2,4,2',4'-dinaphtyl-3,3'.

3,6 g *Dibrom-1,3-acetoxy-4-oxy-2-naphtalin* ($^1/_{100}$ Mol) werden in eine Lösung von 5 g Zinnchlorür in 100 ccm Wasser und 100 ccm 2n-Natronlauge eingetragen. Beim Umrühren löst sich das Material glatt auf, ohne daß Verfärbung eintritt. Versetzt man die klare Lösung dann mit verdünnter Salzsäure, so erhält man ein helles amorphes Produkt, das abgesaugt wird. Teigt man dieses mit Eisessig an, so wird es feinpudrig krystallin, und nach dem Absaugen und Trocknen erhält man 1,2 g (40 Proc.) des vorgereinigten Produktes. Zur vollkommenen Reinigung wird es aus Eisessig umkrystallisiert, in dem es ziemlich schwer löslich ist. Derbe Krystalle, die fein zerrieben weiß aussehen, und die bei 242° unter Verkohlung schmelzen. Schwer löslich in Benzol, Äther, Xylol, Benzin und Chloroform, mäßig in Alkohol, leicht in Aceton und Essigester.

0,1292 g Subst.: 0,1010 g AgBr.

$C_{20}H_{12}O_4Br_2$ (475,9) Ber. Br 33,58 Gef. Br 33,27.

Bei normalem Verlauf der Reduktion hätte das bekannte *Dibromnaphtoresorcin* entstehen müssen. Der sehr hohe Schmelzpunkt im Verein mit der Halogenbestimmung weist darauf hin, daß durch Wegnahme des Broms in 3-Stellung eine Verknüpfung zweier Moleküle zu einem Dinaphtylderivat erfolgt ist. Für ein Derivat des *Brom-2-naphtol-1* ist das unter den angegebenen Bedingungen — Reduktion in alkalischer Lösung — nichts Ungewöhnliches.[3])

Tetraacetylverbindung: Mit Hilfe von Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure. Krystallisiert in weißen, derben, zu Drusen vereinigten kurzen Prismen vom Schmelzp. 222—223°.

0,1816 g Subst.: 0,1062 g AgBr.

$C_{28}H_{20}O_8Br_2$ (6,44,00) Ber. Br 24,82 Gef. Br 24,89.

[1]) R. Meyer u. Wolfsleben, B. **44**, 1959 (1911).
[2]) Meyer u. Wolfsleben, B. **44**, 1958 (1911).
[3]) Willstätter u. Schuler, B. **61**, 363 (1928).

Digitized by Google

Tribrom-1,3,6-dioxy-2,4-naphtalin.

5 g reines *Tetrabrom-1,1,3,3-acetoxy-4-oxo-2-naphtalin-tetrahydrid-1,2,3,4* werden mit 100 ccm Bromwasserstoff-Eisessig verrührt. Nach kurzer Zeit ist alles in Lösung gegangen, aus der bald das Reaktionsprodukt auskrystallisiert. Man verdünnt später noch mit 10 ccm Eisessig und läßt verschlossen über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit Eisessig und Petroläther nachgewaschen. So erhält man 2 g Rohprodukt vom Schmelzpunkt 180°. Eine jede wesentliche Änderung der Versuchsbedingungen führt zur Bildung von Verbindungsgemischen, deren Trennung recht schwierig ist.

Das Rohprodukt krystallisiert aus Eisessig in schwach rötlich gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 186°. Denselben Schmelzpunkt zeigt das aus Naphtoresorcin durch Bromierung erhaltene Tribromderivat.[1])

0,1088, 0,1564 g Subst.: 0,1543, 0,2222 g AgBr.

$C_{10}H_5O_2Br_3$ (396,8) Ber. Br 60,42 Gef. Br 60,35, 60,46.

Diacetylverbindung. Aus Eisessig Prismen, Schmelzp. 184° [Literatur[1]) 182°]. Bildet sich auch aus dem vorher beschriebenen *Dibrom-1,3-oxy-2-acetoxy-4-naphtalin* durch Bromierung in Chloroformlösung und Acetylierung des Bromierungsproduktes.

Dibrom-1,3-naphtol-2- und Umwandlungsprodukte.

Dibrom-1,3-naphtol-2 (XX).

52 g rohes *Tetrabrom-1,1,3,3-acetoxy-4-oxo-2-naphtalin-tetrahydrid-1,2,3,4* (XXX) ($^1/_{40}$ Mol) werden in 500 ccm kaltem Eisessig suspendiert und mit 40 g Zinkstaub kräftig geschüttelt. Unter starker Erwärmung geht die Reaktion vor sich, die durch starkes Aufkochen beendet wird. Aus der vom Zinkstaub durch Filtrieren befreiten Lösung wird das Reaktionsprodukt mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure gefällt. Ausbeute 30 g. Die gleiche Verbindung erhält man auch aus dem weiter unten beschriebenen *Hexabrom-1,1,3-4,6,7-oxo-2-naphtalin-hexahydrid-1,2,3,4,6,7* (XIX) durch Reduktion mit Zinnchlorür-Eisessig.

[1]) R. Meyer u. K. Wolfsleben, B. 44, 1958 (1911).

Digitized by Google

Zur Reinigung wird das trockne Rohprodukt aus Benzin (60—70°) umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 75°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1163, 0,1868 g Subst.: 0,1456, 0,2329 g AgBr.

$C_{10}H_6OBr_2$ (301,9) Ber. Br 52,95 Gef. Br 53,28, 53,06.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure. Krystallisiert aus Eisessig in derben Nadeln vom Schmelzp. 102°.

0,1391 g Subst.: 0,1527 g AgBr.

$C_{12}H_8O_2Br_2$ (343,9) Ber. Br 46,47 Gef. Br 46,71.

Erhitzt man 15 g *Dibrom-1,3-oxy-2-naphtalin* mit 75 ccm Eisessig und 8 g Brom bis zum Verschwinden des Halogens am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, so krystallisieren beim Abkühlen der Lösung farblose Nadeln aus, die aus Alkohol umgelöst, den Schmelzp. 133° zeigen. In dieser Verbindung liegt das weiter unten beschriebene *Tribrom-1,3,6-oxy-2-naphtalin* vor.

Dibrom-1,3-nitro-1-oxo-2-(naphtalin-dihydrid-1,2).

Eine eisgekühlte Lösung von 10 g reinem *Dibrom-1,3-naphtol-2* in 150 ccm Eisessig wird tropfenweise mit 150 ccm roter rauchender Salpetersäure (1,52) versetzt. Dann werden unter Schütteln etwa 50 g feinzerkleinertes Eis eingetragen. Die Lösung bleibt $^1/_2$ Stde. in einer Kältemischung stehen. Das Chinitrol scheidet sich in kleinen gelben Prismen aus, die bei 98° unter Zersetzung schmelzen.

0,1716 g Subst.: 6,3 ccm N (755 mm, 18°).

$C_{10}H_5O_3Br_2N$ (346,9) Ber. N 4,04 Gef. N 4,24.

In Benzol ist das Chinitrol sehr leicht löslich. Beim Kochen der Lösung entweichen rote Dämpfe, desgleichen beim Schmelzen der Substanz, worauf die Schmelze sogleich wieder zu einer roten Krystallmasse erstarrt, die bei 140° erneut schmilzt.

Brom-3-naphtochinon-1,2 (III).

Man löst die vorher beschriebene Verbindung in etwa 5 Tln. Benzol und kocht, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen (etwa 10 Min.). Nach vorsichtigem Zusatz von Ligroin krystallisiert das Chinon in roten Nadeln aus, die nach dem

Digitized by Google

Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 179° zeigen und mit dem nach Zincke[1]) durch Bromierung von Naphtochinon gewonnenen Bromderivat identisch sind.

0,2027 g Subst.: 0,1618 g AgBr.

$C_{10}H_5O_2Br$ (237,0) Ber. Br 33,72 Gef. Br 33,98.

Beim kurzen Erhitzen des Bromchinons mit Alkohol und konz. Salzsäure entsteht das schon von Zincke mit verdünnter Natronlauge gewonnene *Brom-3-oxy-2-naphtochinon-1,4* (V). Gelbe, prismatische Krystalle, Schmelzp. 202° (Zincke 196°).

Brom-3-oxy-2-naphtochinonanil-1,4[2]) (IV).

Eine Aufschlämmung von 2,4 g ($^1/_{100}$ Mol) *Brom-3-naphtochinon-1,2* in 48 ccm Alkohol wird unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 1 g Anilin in 5 ccm Alkohol versetzt. Unter Braunfärbung tritt Lösung ein, und sehr bald scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in braunroten, stumpfen Nadeln, die bei 221° schmelzen, aus Eisessig in glänzenden, dunkelbraunen prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 233°. In Alkalien ohne Veränderung löslich. Ausbeute 50 Proc. d. Th.

Wie schon Zincke bemerkte, erhält man die gleiche Verbindung aus *Dibrom-3,4-naphtochinon-1,2* und Anilin. Ausbeute 80 Proc. d. Th.

0,1240 g Subst.: 0,0708 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_2NBr$ (328,0) Ber. Br 24,37 Gef. Br 24,30.

Durch Einwirkung eines Überschusses von Anilin auf das Oxy-chinon-anil entsteht das bekannte *Anilido-2-naphtochinonanil-1,4*. Neben der normalen Reaktion findet also noch Ersatz des Halogens durch Wasserstoff statt:

Eine mit 3 ccm Anilin versetzte Lösung von 1,6 g des Anils in 8 ccm Alkohol wird 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das beim Erkalten sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Leuchtend rote

[1]) B. 19, 2493 (1886); 27, 737 (1894).

[2]) Zincke (a. a. O.) hat die Verbindung erwähnt, aber nicht beschrieben.

Digitized by Google

Nadeln, Schmelzp. 181°, halogenfrei, identisch mit aus β-Naphtochinon hergestelltem Anilido-anil.

Dioxy-1,2-brom-3-naphtalin.

Durch Reduktion des Chinons mit schwefliger Säure in Eisessiglösung. Krystallisiert aus Benzin in Nadeln vom Schmelzp. 117°. In den meisten Lösungsmitteln leicht, in Wasser und Benzin mittelschwer löslich.

0,1307 g Subst.: 0,1030 g AgBr.

$C_{10}H_7O_2Br$ (239,0) Ber. Br 33,43 Gef. Br 33,54.

Diacetylverbindung. Aus Benzol-Benzin farblose Prismen vom Schmelzp. 160°.

0,2230 g Subst.: 0,1283 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_4Br$ (323,1) Ber. Br 24,72 Gef. Br 24,47.

Tribrom-1,1,3-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2.

15 g *Dibrom-1,3-oxy-2-naphtalin* ($^1/_{20}$ Mol) und 10 g Natriumacetat werden in 150 ccm Eisessig gelöst und zu der eisgekühlten Flüssigkeit 2,7 ccm Brom hinzugegeben. Das Brom wird sofort aufgenommen unter Bildung einer goldgelben Lösung. Diese wird nun in wenig trockenes Eis eingerührt, wobei sich das Reaktionsprodukt als gelbe, krystallisierte Verbindung abscheidet. Nach dem Absaugen und kräftigen Nachwaschen mit Wasser wird das Produkt auf Ton getrocknet und dann aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Derbe gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die zwischen 102—105° schmelzen.

0,2308, 0,1764 g Subst.: 0,3429, 0,2616 g AgBr.

$C_{10}H_5OBr_3$ (380,8) Ber. Br 62,96 Gef. Br 63,22, 63,11.

Das Ketobromid ist leicht löslich in Aceton, Äther und Chloroform; aus Alkohol, Benzol, Benzin, Eisessig oder Essigsäureanhydrid kann es umkrystallisiert werden. Die Verbindung setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit.

Behandelt man das Ketobromid mit Bromwasserstoff-Eisessig, so tritt Lösung ein. Aus der Flüssigkeit schießen zwei verschiedene Krystallarten an. Die zuerst auskrystallisierende Verbindung ist das *Dibrom-1,3-oxy-2-naphtalin*. Die dann langsam — im Verlauf von Tagen — auskrystallisierende

Digitized by Google

zweite Verbindung ist mit dem *Tribrom-1,3,6-oxy-2-naphtalin* identisch.

Brom-3-oxy-2-naphtalin[1]) (XXI).

15 g *Dibrom-1,3-oxy-2-naphtalin* ($^1/_{20}$ Mol) werden in 100 ccm Alkohol heiß aufgelöst und mit 20 g Zinn und 40 ccm rauchender Salzsäure 8 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die alkoholische Lösung wird dann vom Zinn abdekantiert und durch Einrühren in Wasser gefällt. Zur Reinigung krystallisiert man das trockene Rohprodukt aus Benzin (60—70°) um. Lange zu Büscheln vereinigte Nadeln, Schmelzp. 83°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.[2])

0,1862, 0,1630 g Subst.: 0,1585, 0,1384 g AgBr.

$C_{10}H_7OBr$ (222,9) Ber. Br 35,84 Gef. Br 36,22, 36,14.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Eisessig in schmalen, zu Büscheln vereinigten Blättchen vom Schmelzp. 94°.

0,1728, 0,1838 g Subst.: 0,1222, 0,1293 g AgBr.

$C_{12}H_9O_2Br$ (265,0) Ber. Br 30,16 Gef. Br 30,10, 29,94.

Methyläther: In alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat. Reinigung durch Destillation im Vakuum. Krystallisiert aus Benzin (60—70°) in farblosen Prismen vom Schmelzp. 77—78°.

0,2031, 0,1486 g Subst.: 0,1619, 0,1188 g AgBr.

$C_{11}H_9OBr$ (237,0) Ber. Br 33,72 Gef. Br 33,92, 34,02.

Dieser Methyläther geht unter der Einwirkung von Magnesium in das *Methoxy-2-naphtyl-magnesiumbromid-3* über, das durch Einwirkung von Kohlendioxyd in die *Methoxy-2-naphtalin-carbonsäure-3* (XXIII) übergeführt werden kann. Damit ist die 3-Stellung des Broms sicher bewiesen.

Man bringt 2,5 g Magnesiumband in 50 ccm Äther durch Zusatz von wenig Jod und 1 ccm Bromäthyl zur Reaktion. In das siedende Gemisch gießt man die Lösung von 7,1 g ($^3/_{100}$ Mol) *Brom-3-methoxy-2-naphtalin* in 50 ccm Benzol ein und kocht am Rückfluß. Die Reaktion

[1]) Inzwischen ist die gleiche Verbindung aus *Nitroso-1-brom-3-naphtol-2* durch Eliminierung der Nitrosogruppe erhalten worden. Ch. Marschalk, Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 1361 (1928).

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen fanden wir, daß der Ersatz des Broms in 1-Stellung gegen Wasserstoff sich sehr leicht nach der auf Seite 43 beschriebenen Methode (a oder b) ausführen läßt.

Digitized by Google

wird von Zeit zu Zeit durch Zusatz von Bromäthyl aufgemuntert, bis etwa 5,5 ccm (7,6 g) Bromäthyl ($^7/_{100}$ Mol) verbraucht sind. Nach etwa 3 Stdn. ist alles Magnesium verschwunden. Man unterbricht jetzt das Kochen und gibt die Lösung in einen genügend großen Weithalskolben. In die Lösung wird nun festes Kohlendioxyd rasch eingetragen, wobei alles zu einem festen Klumpen erstarrt. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das Ganze dann mit Äther ausgezogen. Aus dem Ätherauszug holt man mit einem Gemisch von Sodalösung und Ammoniumchloridlösung die gebildete *Methoxy-2-naphtalin-carbonsäure-3* heraus. Beim Ansäuern der Sodalösung fällt ein farbloses, krystallines Produkt aus, das roh bei 122° schmilzt. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol um. Weiße, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 131°. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus *Oxy-2-naphtalin-carbonsäure-3* dargestellten Methyläther vom Schmelzp. 131°[1]) zeigte keine Erniedrigung.

II. *Monobromverbindungen.*

Brom-1-oxy-2-naphtalin.

Zu einer Lsg. von 1 Tl. schwefelsaurem *Brom-1-amino-2-naphtalin*[2]) in 15 Vol.-Tln. konz. Schwefelsäure fügt man unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in 15 Vol.-Tln. konz. Schwefelsäure. Nach 24 Stdn. versetzt man mit so viel Gramm Eis, wie Kubikzentimeter Schwefelsäure verwendet sind, läßt 4 Stdn. stehen und erwärmt unter Tierkohlezusatz mit schwacher Flamme so lange, bis Stickstoff entweicht. Hierauf gießt man in die 15fache Menge Wasser, saugt nach 1 Stde. den braunen Niederschlag ab, zieht aus ihm das gebildete Naphtol mit kochender verdünnter Sodalösung aus und fällt es durch Ansäuern. Gereinigt wird es durch Umkrystallisieren aus Benzin (60—70°). Nadeln vom Schmelzp. 122°.

0,1235 g Subst.: 0,1035 g AgBr.

$C_{10}H_7OBr$ (222,9) Ber. Br 35,84 Gef. Br 35,66.

---

[1]) v. Auwers, A. **422**, 197 (1922).

[2]) Nach Meldola, Soc. **47**, 509 (1885). Verbesserungen bei der Darstellung findet man in der Dissertation Kampe, Braunschweig (1926). Die noch nicht beschriebene Acetylverbindung krystallisiert aus Benzol-Benzin in Nadeln und schmilzt bei 189,5°.

Digitized by Google

Brom-4-amino-2-oxy-1-naphtalin.

Durch Reduktion der schon bekannten entsprechenden Nitroverbindung[1]) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei Anwesenheit von Alkohol. Aus dem sich ausscheidenden salzsauren Salz wird mit Natriumacetat die freie Verbindung erhalten, die aus Benzin (100—120°) in farblosen Nadeln krystallisiert und bei 128° schmilzt.

Diacetylverbindung. Aus Alkohol Nadeln. Schmelzp. 231°.

0,1237 g Subst.: 0,0723 g AgBr.

$C_{14}H_{12}O_3NBr$ (322,1) Ber. Br 24,81 Gef. Br 24,87.

Brom-4-naphtochinon-1,2.

Zu einer Aufschlämmung von 1 Tl. schwefelsaurem *Brom-4-amino-2-oxy-1-naphtalin* in 5 Vol.-Tln. Eisessig fügt man unter Eiskühlung auf einmal 2 Vol.-Tle. eines gekühlten Gemisches von Eisessig–Salpetersäure (10 Tle. Eisessig, 4 Tle. Salpetersäure 1,4 und 1 Tl. 1,55). Ist die heftig verlaufende Reaktion beendet, so fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser aus, trocknet es im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur und krystallisiert es aus Benzol-Benzin um. Rote, derbe Nadeln, Schmelzpunkt 154°. Ausbeute 90 Proc. d. Th. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1288 g Subst.: 0,1015 g AgBr.

$C_{10}H_5O_2Br$ (237,0) Ber. Br 33,71 Gef. Br 33,54.

Das Chinon löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Mit Alkalien wird es schmutzig grün. Es ist nicht haltbar; unter Bromwasserstoffabspaltung wandelt es sich von selbst in einen gelbgrünen Stoff um. Auf dem Wasserbade erhitzt schmilzt es bald zu einem schwarzen Harz zusammen.

Kocht man eine Lösung des Chinons in 20 Tln. Alkohol und 1 Tl. konz. Salzsäure 1 Stde., so bildet sich in einer Ausbeute von 80 Proc. d. Th. das *Oxy-2-naphtochinon-1,4* vom Schmelzp. 189°.[2])

Mit Anilin in alkoholischer Lösung entsteht glatt das *Oxy-2-naphtochinon-anil-1,4.* Die Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung weichen stark voneinander ab [Liebermann[3]) 240°, Zincke[4]) 245 bis 250°, Friedländer[5]) 265°]. Wir fanden folgendes: Wird das Oxynaphtochinoanil aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge gefällt, so schmilzt es bei 265°. Dieser Schmelzpunkt bleibt bestehen, wenn man es aus Eisessig umkrystallisiert. Er sinkt aber beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus Benzol auf 244°.

---

[1]) Verbesserte Vorschriften zur Gewinnung von *Brom-4-nitro-2-amino-1-naphtalin* siehe Kampe, Dissertation Braunschweig.

[2]) Näheres Dissertation Kampe, Braunschweig.

[3]) B. 14, 1341 (1881). [4]) B. 14, 1494 (1881).

[5]) B. 27, 242 (1894).

Digitized by Google

Das aus dem Chinon mit o-Phenylendiamin sich bildende *Chinoxalin* krystallisiert aus Benzin in gelben Nadeln und schmilzt bei 186°.

Dibrom-1,6-nitro-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2.

1 Tl. feingepulvertes *Dibrom-1,6-naphtol-2* wird in 5 Tln. Eisessig aufgeschlemmt, $^1/_2$ Vol.-Tl. Salpetersäure ($s = 1{,}4$) zugesetzt und schwach erwärmt. Nachdem zuerst Lösung eintritt, erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei der Oxoverbindung. Wird durch Zugabe von Benzin zur Chloroformlösung gereinigt. Gelbliche Nadeln, die gegen 75° sintern und bei 100° unter Zersetzung schmelzen.

0,1234 g Subst.: 0,1338 g AgBr.

$C_{10}H_5O_3NBr_2$ (346,9) Ber. Br 46,07 Gef. Br 46,14.

Brom-6-naphtochinon-1,2.

Entsteht aus der vorher beschriebenen Verbindung durch Erhitzen in Benzollösung, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen. Krystallisiert aus Benzol in orangeroten stäbchenförmigen Gebilden, die zu Büscheln vereinigt sind. Färben sich bei 145° dunkel, sintern gegen 150° und schmelzen bei 168° unter Zersetzung.

0,1387 g Subst.: 0,1102 g AgBr.

$C_{10}H_5O_2Br$ (237,0) Ber. Br 33,73 Gef. Br 33,82.

Gibt mit Anilin in alkoholischer Lösung (1 Mol Chinon, 1 Mol Amin) das auch aus *Dibrom-1,6-naphtochinon-1,2* mit Anilin entstehende, auf S. 275 beschriebene *Brom-6-oxy-2-naphtochinon-anil-1,4* (Schmelzpunkt 276°). Beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol bildet sich das *Brom-6-oxy-2-naphtochinon-1,4* (Schmelzp. 203°), das auf S. 275 beschrieben ist.

III. Tribrom-1,3,6- und 1,4,6-naphtol-2 und Derivate.

Tetrabrom-1,1,3,6-oxo-2-(naphtalindihydrid-1,2) (XIV).

30 g *Oxy-2-naphtalin* ($^1/_5$ Mol) und 120 g krystallisiertes Natriumacetat werden in 250 ccm heißem Eisessig aufgelöst. Nach dem Erkalten wird unter kräftigem Rühren diese Lösung portionsweise in kurzer Zeit mit 80 ccm Brom versetzt. Die Reaktion geht unter starker Erwärmung vor sich. Nach beendeter Bromzugabe wird sofort mit Eiswasser auf Handwärme abgekühlt. Bald beginnt die Krystallisation des gelben Ketobromids. Das durch scharfes Absaugen und Nachwaschen

Digitized by Google

mit Eisessig und Leichtbenzin von der anhaftenden Mutterlauge befreite Produkt hat lufttrocken ein Gewicht von 64 g (Ausbeute 72 Proc. d. Th.).

Zur Reinigung wird die Verbindung aus Benzol umkrystallisiert, man erhält goldgelbe, kurze, derbe Säulen, die sich bei 165° bräunen, um bei 168° unter Zersetzung niederzuschmelzen.

0,2863 g Subst.: 0,4685 g AgBr.

$C_{10}H_4OBr_4$ (459,7) Ber. Br 69,54 Gef. Br 69,64.

Das Ketobromid setzt aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit. Es ist im übrigen ein recht beständiger Vertreter dieser Klasse von Verbindungen. Die Reduktion führt zu dem

Tribrom-1,3,6-oxy-2-naphtalin[1]) (XV).

Das *Tetrabromketobromid* wird in Eisessig suspendiert und so lange unter Rühren mit Zinnchlorür-Eisessig versetzt, bis die gelbe Krystallmasse des Ketobromids einem weißen Krystallbrei Platz gemacht hat. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und das erhaltene Produkt aus Eisessig umkrystallisiert. Man bekommt zu Büscheln vereinigte weiße Nadeln vom Schmelzp. 132°. Ausbeute an Rohprodukt 95 Proc. d. Th.

Das so dargestellte *Tribrom-1,3,6-oxy-2-naphtalin* ist mit der durch Bromierung von *Dibrom-1,3-oxy-2-naphtalin* gewonnenen Verbindung identisch (vgl. S. 264).

0,1265, 0,0730 g Subst.: 0,1877, 0,1078 g AgBr.

$C_{10}H_5OBr_3$ (380,8) Ber. Br 62,96 Gef. Br 63,14, 62,85.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure. Krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 152°.

0,1537 g Subst.: 0,2037 g AgBr.

$C_{12}H_7O_2Br_3$ (422,9) Ber. Br 56,69 Gef. Br 56,41.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf das Tribromnaphtol führt zu dem nachher beschriebenen *Dibrom-3,6-naphtochinon-1,2.*

[1]) Ist inzwischen auch ausgehend vom *Tetralol-2* erhalten worden. Miloslew Jakeš, Collect. Trav. chim. Tschecoslovaquie **1**, 245 (1930).

Digitized by Google

Dibrom-3,6-oxy-2-naphtalin.[1])

20 g *Tribrom-1,3,6-oxy-2-naphtalin* werden mit 300 ccm Alkohol, 40 ccm Salzsäure konz. und 20 g Zinn 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Man dekantiert die heiße Lösung vom Zinn ab und rührt sie in Wasser ein. Das ausfallende Produkt wird abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert.[2]) Farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 127°.

0,2423 g Subst.: 0,3019 g AgBr.

$C_{10}H_6OBr_2$ (301,9) Ber. Br 52,95 Gef. Br 53,02.

Acetylverbindung. Wird aus Eisessig in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 127° erhalten.

0,1936 g Subst.: 0,2110 g AgBr.

$C_{12}H_8O_2Br_2$ (343,9) Ber. Br 46,48 Gef. Br 46,38.

Dibrom-3,6-naphtochinon-1,2 (XVI).

3 g *Tribrom-1,3,6-oxy-2-naphtalin* werden in 50 ccm heißem Eisessig aufgelöst. Nach dem Abkühlen in Eiswasser wird der Krystallbrei mit dem eiskalten Gemisch von 5 ccm Salpetersäure (1,52) und 5 ccm Eisessig versetzt. Die Tribromverbindung geht dabei in Lösung. Läßt man nun die mit einigen Eisstückchen versetzte Flüssigkeit in einer Kältemischung einige Zeit stehen, so krystallisiert das *Tribrom-1,3,6-nitro-1-oxo-2-(naphtalin-dihydrid-1,2)* in kanariengelben Krystallen aus, die bei etwa 80° — ohne zu schmelzen — sich in das Chinon umwandeln, das dann bei 174° schmilzt.

Zur Gewinnung des Chinons aus der *Nitro-bromoxoverbindung* verfährt man am besten so, daß man dieses mit wenig Benzol so lange kocht, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen (etwa 10 Min.). Die benzolische Lösung wird dann vorsichtig mit Benzin versetzt, wobei das Chinon in schönen roten Prismen auskrystallisiert, die bei 176° schmelzen.

0,1612 g Subst.: 0,1908 g AgBr.

$C_{10}H_4O_2Br_2$ (315,9) Ber. Br 50,54 Gef. Br 50,37.

Das *Dibrom-3,6-naphtochinon-1,2* läßt sich auch aus dem *Tribrom-3,4,6-naphtochinon-1,2* gewinnen, wenn man dieses mit Zinnchlorür-Eisessig 1 Stde. erwärmt und das hierbei

[1]) Inzwischen aus dem *Tetralol-2* und dem *Dibrom-3,6-naphtylamin-2* gewonnen. Miloslev Jakeš, a. a. O.

[2]) Anmerkung 2 auf Seite 266 gilt auch hier.

Digitized by Google

entstehende *Dibrom-3,6-naphtohydrochinon-1,2* mit Salpetersäure in Eisessiglösung oxydiert.

Erwärmt man eine Lösung von 1,5 g des Dibromchinons in 50 ccm Alkohol nach Zugabe von 0,86 g Anilin 1 Min. und läßt dann erkalten, so scheiden sich dunkelrote Nadeln ab, die bei 185° schmelzen und identisch sind mit dem aus *Tribrom-3,4,6-naphtochinon-1,2* und Anilin entstehenden *Dibrom-3,6-oxy-2-naphtochinon-anil-1,4*, das an anderer Stelle beschrieben ist.

Beim Kochen des Dibromchinons mit Eisessig oder auch mit Alkohol und konz. Salzsäure bildet sich das *Dibrom-3,6-oxy-2-naphtochinon-1,4*, das als Umwandlungsprodukt des *Tribrom-3,4,6-naphtochinons-1,2* beschrieben ist.

Kocht man das *Dibrom-3,6-naphtochinon-1,2* in Eisessig gelöst einige Zeit mit Brom, so krystallisiert beim Erkalten das auf S. 277 beschriebene *Tribrom-3,4,6-naphtochinon-1,2* in Form von roten Prismen aus, die bei 193° schmelzen.

Umwandlungsprodukte des Tribrom-1,4,6-naphtols-2.

Die Tribromverbindung erhält man nach Franzen und Stäuble[1]), die sie irrigerweise als 1,3,6-Verbindung ansehen.

Tribrom-1,4,6-nitro-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2.

Zu einer mit Leitungswasser gekühlten Lösung von 1 Tl. des Tribromnaphtols in 5 Vol.-Tln. Chloroform fügt man 1 Vol.-Tl. rauchende Salpetersäure (s = 1,52). Wenn alles gelöst ist, versetzt man mit Wasser, schüttelt um, trennt die Chloroformschicht ab und verdunstet den größten Teil des Lösungsmittels.

Die sich ausscheidenden, schwach gelb gefärbten Krystalle werden abgesaugt, mit Chloroform gedeckt und mit Petroläther gewaschen. Sie sind in Benzol, Eisessig, Alkohol und Benzin leicht löslich. Die Lösungen erleiden beim Erwärmen oder längerem Stehen unter Entwicklung von Stickoxyden Zersetzung. Dabei findet Umwandlung in das nachher beschriebene Chinon statt. Beim Erhitzen färben sich die Krystalle gegen 110° rot und schmelzen dann unscharf gegen 145°. Ausbeute 60 Proc. d. Th.

0,2929 g Subst.: 8,6 ccm N (13°, 741 mm). — 0,1268 g Subst.: 0,1684 g AgBr.

$C_{10}H_4O_3NBr_3$ (425,7) Ber. N 3,29, Br 56,32 Gef. N 3,42, Br 56,52.

[1]) J. pr. Ch. [2] 103, 352 (1922).

Digitized by Google

Von verdünnter Natronlauge allein wird die Verbindung kaum angegriffen, wohl aber bei Gegenwart von Alkohol. Es bildet sich dann das rote Alkalisalz des *Nitro-1-dibrom-1,6-naphtols-2* (Schmelzp. 157°). Der Übergang in diese Verbindung erfolgt glatt mit Zinnchlorür-Eisessig.

Dibrom-4,6-naphtochinon-1,2[1]) (X).

Das Chinon entsteht in sehr guter Ausbeute aus der vorher beschriebenen Verbindung beim Kochen mit 5 Tln. Benzol. Es läßt sich langsam und in guter Ausbeute auch unmittelbar aus dem *Tribrom-1,4,6-naphtol* gewinnen, wenn man zur siedenden Lösung in 7 Tln. Eisessig 1 Tl. Salpetersäure (s = 1,4) hinzufügt. Nach Ablauf der stürmischen Reaktion kühlt man ab, worauf sich das Chinon abscheidet. Krystallisiert aus Benzol in orangeroten prismenförmigen Krystallen. Schmilzt bei 153°. Ist in Eisessig und Benzol ziemlich leicht, in Alkohol und Benzin schwer löslich.

0,1030 g Subst.: 0,1231 g AgBr.

$C_{10}H_4O_2Br_2$ (315,8) Ber. Br 50,60 Gef. Br 50,86.

Das Chinon ist sehr veränderlich. Beim Trocknen auf dem Wasserbad, am Licht und beim längeren Kochen seiner Benzollösung geht es in eine um 100° höher schmelzende Verbindung über, die noch Chinoncharakter hat. Sie wurde bisher nicht näher untersucht.

Läßt man auf die siedende alkoholische Aufschlämmung von 1 Tl. Chinon in 20 Tln. Alkohol die berechnete Menge Anilin (auf 1 Mol Chinon 2 Mol Anilin) einwirken, so entsteht in quantitativer Ausbeute das

Brom-6-oxy-2-naphtochinon-anil-1,4 (XI).

Krystallisiert aus Xylol in prismenförmigen, roten Krystallen, aus Eisessig in roten, grünschillernden Täfelchen. Schmelzp. 276°.

0,1942 g Subst.: 7,5 ccm N (17°, 748 mm). — 0,1343 g Subst.: 0,0761 g AgBr.

$C_{16}H_{10}O_2NBr$ (328) Ber. N 4,27, Br 24,37 Gef. N 4,47, Br. 24,11.

Bei einstündigem Kochen mit einem Überschuß von Anilin in alkoholischer Lösung entsteht das *Brom-6-anilido-2-naphtochinonanil-1,4* vom Schmelzp. 211°, das auch aus dem *Tribrom-3,4,6-naphtochinon* unter ähnlichen Bedingungen gewonnen wird und dort beschrieben ist.

[1]) Siehe Einleitung S. 249.

Digitized by Google

Brom-6-oxy-2-naphtochinon-1,4

entsteht beim Kochen einer Aufschlämmung von *Dibrom-4,6-naphtochinon-1,2* in einem Gemisch von 3 Tln. Alkohol und 1 Tl. konz. Salzsäure. Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nädelchen. Schmelzp. 203°. Bildet tiefrote Alkalisalze.

0,0988 g Subst.: 0,0737 g AgBr.

$C_{10}H_5O_3Br$ (252,9) Ber. Br 31,60 Gef. Br 31,64.

Die gleiche Verbindung erhält man unter denselben Bedingungen ausgehend vom *Brom-6-naphtochinon-1,2.*

Erhitzt man das *Dibrom-4,6-naphtochinon* mit Eisessig 1 Stde., so krystallisiert aus der Lösung das an anderer Stelle beschriebene *Dibrom-3,6-oxy-2-naphtochinon-1,4.* Es ist eine Verschiebung des in 4-Stellung befindlichen Halogens nach der 3-Stellung eingetreten.

IV. Tetrabromsubstitutionsprodukte des β-Naphtols und Umwandlungsprodukte.

Die Bromierung des *β-Naphtols* in Eisessiglösung mit 4 Mol Brom bei Wasserbadtemperatur führt nach Armstrong und Rositter[1]) und nach Franzen und Stäuble[2]), die eine genaue Vorschrift geben, in der Hauptsache zu dem *Tetrabrom-1,3,4,6-naphtol-2* vom Schmelzp. 173° (Acetylverbindung 192°). Die Vorschrift von Franzen und Stäuble wurde mehrmals nachgeprüft und dabei folgendes gefunden[3]): Es entstehen gleichzeitig wenigstens 3 isomere Tetrabromnaphtole, neben dem schon erwähnten eines vom Schmelzp. 186° (Acetylverbindung 155°), in dem das 1,3,5,6-Derivat vorliegt, und eines vom Schmelzp. 194° (Acetylverbindung 212°), das nach Armstrong das 1,3,6,8-Derivat sein soll.[4]) Trotzdem wir anscheinend immer die gleichen Bedingungen eingehalten hatten, fielen alle Ansätze insofern verschieden aus, als die

[1]) Proc. 4, 71 (1888).

[2]) J. pr. Ch. [2] 103, 377 (1922).

[3]) Die Versuche hat Herr Dr. Klaproth ausgeführt.

[4]) Aus den in der Einleitung erwähnten tabellarischen Zusammenstellungen von Armstrong ersieht man, daß dieser die gleichen Isomeren beobachtet hat.

Digitized by Google

Mengenverhältnisse, in denen die Isomeren auftraten, stark wechselten. Wohl war in den meisten Fällen das *1,3,4,6-Tetrabromderivat* das vorwiegende Reaktionsprodukt (mehr als 40 Proc. d. Th. an reiner Verbindung haben wir allerdings nie erhalten). Es kam aber auch vor, daß die isomere Verbindung vom Schmelzp. 194° als Hauptprodukt der Bromierung auftrat.

Bei der Aufarbeitung des rohen Bromierungsproduktes verfuhren wir später anders als Franzen und Stäuble. Es wurde mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Benzol gekocht, nach dem Erkalten die Mutterlauge scharf abgesaugt, der Krystallbrei mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid bis zum Sieden des Anhydrids erhitzt (Rührer!) und dann einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzugefügt, wodurch die Acetylierung sofort eintritt und alles in Lösung geht. Nachdem die Temperatur auf 80° gefallen war, wurde der ausgeschiedene Krystallbrei auf einer Glasfilternutsche abgesaugt, zweimal mit wenig eines Gemisches gleicher Teile Eisessig und Benzol ausgekocht und dann aus dem gleichen Gemisch umkrystallisiert. So erhält man die reine Acetylverbindung des *Tetrabrom-1,3,4,6-naphtols-2* mit dem Schmelzp. 195°. Aus dem in der Mutterlauge verbleibenden Gemisch lassen sich die Isomeren durch mühsame fraktionierte Krystallisation unter Wechsel des Lösungsmittels (Benzol-Eisessig, Essigester, Aceton, Benzin) zum Teil herausholen.

Wir beschreiben hier nur einige Umwandlungsprodukte der 1,3,4,6- und auch der 1,3,5,6-Tetrabromverbindung, für die wir eine besonders zuverlässige und leidliche Ausbeuten liefernde Darstellungsweise fanden.

Auch eine praktische Darstellungsmethode für das *Tetrabrom-1,3,6,7-naphtol-2* ist in dieser Arbeit beschrieben (S. 288).

1. *Umwandlungsprodukte des Tetrabrom-1,3,4,6-naphtols-2.*

Tribrom-3,4,6-naphtochinon-1,2.[1])

5 g feingepulvertes *Tetrabrom-1,3,4,6-naphtol-2* werden in 25 ccm Eisessig verteilt, 2,5 ccm Salpetersäure ($s = 1{,}4$) hinzugefügt und die

[1]) Ist bereits von Armstrong a. a. O. 154 (1901) erwähnt. Eine Vorschrift fehlt.

Digitized by Google

Mischung langsam erwärmt, bis Lösung eintritt. Hinterher erhitzt man 20 Sekunden zum Sieden und kühlt dann sofort ab. Das Tribromchinon scheidet sich in derben roten Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird es gereinigt. Schmelzp. 191°. Liefert mit o-Phenylendiamin ein aus Eisessig in gelben Nadeln krystallisierendes Chinoxalin. Schmelzp. 250° (Ber. für $C_{16}H_7N_2Br_2$ N 6,00, Gef. N. 6,16).

Durch vorsichtige Reduktion, z. B. mit Zinnchlorür–Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur, entsteht *Tribrom-3,4,6-dioxy-1,2-naphtalin* ($C_{10}H_5O_2Br_3$).[1]) Aus Benzol–Benzin farblose, feine Nadeln. Schmelzpunkt 160°.

Beim längeren Erwärmen mit Zinnchlorür-Eisessig auf dem Wasserbad entsteht das *Dibrom-3,6-dioxy-1,2-naphtalin*, aus dem sich durch Oxydation mit Salpetersäure in Eisessiglösung das an anderer Stelle beschriebene *Dibrom-3,6-naphtochinon-1,2* bildet. Neben dem *Dibromnaphtohydrochinon* bildet sich eine bei 293° schmelzende Verbindung, in der wahrscheinlich das *Tetrabrom-3,6,3',6'-tetraoxy-1,2,1',2'-dinaphtyl-4,4'* vorliegt (Ber. Br. 50,43, Gef. Br 49,78). Durch Oxydation entsteht daraus ein rotes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliches Chinon.

Durch zweistündiges Kochen mit Eisessig oder mit Alkohol–Salzsäure und am besten durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht aus dem Tribrom-chinon das

Dibrom-3,6-oxy-2-naphtochinon-1,4.

1 Tl. des Tribrom-β-naphtochinons wird mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure bis auf 175° erwärmt. Unter Entweichen von Bromwasserstoff tritt Lösung ein. Das beim Eingießen in Wasser sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 95 Proc. d. Th. Goldgelbe stumpfe Nadeln. Schmelzp. 219°. In Alkohol und Eisessig mäßig leicht löslich, ziemlich schwer in Benzin. Bildet rote Alkalisalze.

0,2098 g Subst.: 0,2766 g CO_2, 0,0230 g H_2O. — 0,0878 g Subst.: 0,0992 g AgBr.

$C_{10}H_4O_2Br_2$ (331,86)	Ber.	C 36,17	H 1,22	Br 48,16
	Gef.	„ 35,97	„ 1,22	„ 48,03.

Dibrom-3,6-oxy-2-naphtochinonanil-1,4.

1 Mol in 10 Tln. Alkohol aufgeschlämmtes *Tribrom-3,4,6-naphtochinon* erwärmt man mit 2 Mol Anilin 1 Min. auf dem Wasserbad. Beim Erkalten scheiden sich die dunkelroten Krystalle des Reaktionsproduktes aus. Ausbeute über 90 Proc. d. Th. Krystallisiert aus Eisessig oder Toluol in glitzernden Blättchen. Schmelzp. 185°. Schwer löslich in Benzol und in Alkohol, schwerer in Benzin. In Alkalilaugen bei Gegenwart von etwas Alkohol leicht löslich.

[1]) Analyse Dissertation Traetzel, Braunschweig 1922.

Digitized by Google

0,2273 g Subst.: 6,9 ccm N (18,5°, 760 mm). — 0,1416 g Subst.: 0,1327 g AgBr.

$C_{16}H_9O_2NBr_2$ (406,9) Ber. N 3,44, Br 39,27 Gef. N 3,56, Br 39,88.

Wird dieses Anil oder auch das Tribromnaphtochinon mit einem großen Überschuß von Anilin (8 Mole) in alkoholischer Lösung 1 Stde. gekocht, so tritt Umwandlung in das *Brom-6-anilido-2-naphtochinonanil-1,4* ein, das sich in bräunlichrot schillernden Blättchen ausscheidet, die, fein verrieben, leuchtend rot werden. In Alkali, auch alkoholischem, unlöslich. Löslich in Salzsäure mit violetter Farbe. Schmelzp. 211° unter Zersetzung ($C_{22}H_{15}ON_2Br$ Ber. Br 19,8, Gef. Br 19,3).

Auch hier wird also, wie in analogen Fällen, das in 3-Stellung befindliche Brom gegen Wasserstoff ausgetauscht. Die Verbindung ist identisch mit der aus *Brom-6-naphtochinon-1,4* oder *Brom-6-oxy-2-naphtochinonanil-1,4* mit Anilin entstehenden. Zwischenprodukt bei dieser Reaktion ist das *Brom-6-oxy-2-naphtochinonanil-1,4*. Das geht aus dem Ergebnis des folgenden Versuches hervor: 1 Mol des *Dibrom-3,6-oxy-2-naphtochinonanils* wird mit 20 Tln. Alkohol und 5 Mol Anilin ½ Stde. gekocht. Das beim Erkalten sich ausscheidende Reaktionsprodukt ist ein Gemisch, das aus einem in Benzol schwer löslichen Teil besteht, der durch Umkrystallisieren aus Xylol rein erhalten wird und dann wie das *Brom-6-oxy-2-naphtochinonanil-1,4* bei 276° schmilzt. Mischschmelzpunkt zeigt keine Erniedrigung. Der in Benzol leicht lösliche Teil besteht zur Hauptsache aus dem vorher beschriebenen Anilido-chinonanil vom Schmelzp. 211°.

Tribrom-3,3,6-trioxo-1,2,4-naphtalintetrahydrid-1,2,3,4.

1 Tl. *Tribrom-3,4,6-naphtochinon-1,2* wird in 3 Vol.-Tln. rauchender Salpetersäure ($s = 1{,}52$) heiß gelöst, wobei eine heftige Reaktion eintritt. Beim Abkühlen scheidet sich das Reaktionsprodukt in weißen Schuppen ab, die man auf einem Glasfilter absaugt, mit verdünnter Salpetersäure auswäscht und aus Eisessig, dem ein Tropfen rauchende Salpetersäure zugesetzt ist, umkrystallisiert. Farblose Blättchen, Schmelzpunkt 157°, stickstofffrei. In Benzol, Äther und Alkohol ziemlich leicht löslich, schwer in Benzin. Es liegt ein Hydrat der Trioxoverbindung vor. Getrocknet wird bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum.

0,2064, 0,2104 g Subst.: 0,2104, 0,2156 g CO_2, 0,0217, 0,0227 g H_2O. — 0,1200, 0,1414 g Subst.: 0,1561, 0,1859 g AgBr.

$C_{10}H_3O_3Br_3.H_2O$ (428,8)

Ber.	C 27,99	H 1,15	Br 55,91
Gef.	„ 27,81, 27,95	„ 1,18, 1,20	„ 55,37, 55,95.

Digitized by Google

Das Verhalten bei der Reduktion steht in Einklang mit unserer Auffassung von der Konstitution der Verbindung. Reduziert man sie mit Zinnchlorür-Eisessig, so entsteht offenbar das *Dibrom-3,6-trioxy-1,2,4-naphtalin*, denn bei Zusatz eines Überschusses einer Eisenchloridlösung bildet sich das oben beschriebene *Dibrom-3,6-oxy-2-naphtochinon-1,4*. Auch unmittelbar erfolgt unter Abspaltung von unterbromiger Säure der Übergang in diese Verbindung, so beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure, beim Kochen mit Eisessig und besonders leicht beim Kochen einer mit einigen Tropfen Dimethylanilin versetzten alkoholischen Lösung. Im letzten Falle entsteht zunächst die rote Lösung des Dimethylanilinsalzes, aus der konz. Salzsäure die gelben Blättchen der freien Verbindung fällt.

2. *Tetrabrom-1,3,5,6-naphtol* (XXXIII) *und Umwandlungsprodukte.*

Wir haben die Verbindung auf 3 Weisen erhalten. Die zuletzt beschriebene (c) ist die beste.

a) Bei der Gewinnung des *Tetrabrom-1,3,4,6-naphtols-2* nach Franzen und Stäuble[1]) verfährt man so, daß man das rohe Bromierungsprodukt in die Acetylverbindung überführt und diese durch Umkrystallisieren reinigt. Aus dem Mutterlaugenprodukt läßt sich nun, wie wir fanden, durch Umlösen und darauf folgende fraktionierte Krystallisation aus Aceton die bei 155° schmelzende Acetylverbindung des *Tetrabrom-1,3,5,6-naphtols-2* gewinnen. Die Ausbeute ist klein.

b) 1 Tl. trocknes β-Naphtol wird bei Wasserbadtemperatur nach und nach mit 1 Vol.-Tl. Brom versetzt. Ist die heftig verlaufende Reaktion vorüber, so versetzt man nochmals mit der gleichen Menge Brom und erhitzt $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Das überschüssige Brom wird nun abdestilliert, der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert und dann mit Anhydrid und Schwefelsäure acetyliert. Nun wird so oft aus Äthylacetat umkrystallisiert, bis der Schmelzp. 155° erreicht ist und schließlich mit Natronlauge in alkoholischer Lösung verseift. Aus 100 g β-Naphtol erhält man rund 75 g reines *Tetrabrom-1,3,5,6-naphtol-2*. Läßt sich aus Eisessig oder Chloroform umkrystallisieren. Derbe Nadeln, Schmelzp. 186°. In Benzol leicht löslich, schwerer in Benzin und Alkohol. Bildet ein in verdünnter Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

0,1045 g Subst.: 0,1711 g AgBr.

$C_{10}H_4OBr_4$ (459,7) Ber. Br 69,54 Gef. Br 69,68.

Die Acetylverbindung krystallisiert aus Essigester in feinen Nadeln, Schmelzp. 155°.

Durch Oxydation mit einem Gemisch gleicher Teile Salpetersäure $s = 1{,}4$ und 1,52 entsteht die an einer anderen Stelle dieser Arbeit beschriebene *Tribrom-3,4-phtalsäure* vom Schmelzp. 194° (Anhydrid 147°). Daraus folgt, daß neben der 6-Stellung auch die 5-Stellung durch Brom besetzt ist. Daß im anderen Kern neben der 1-Stellung die 3-Stellung von Brom eingenommen wird, folgt aus dem Verhalten gegen Alkohol und Salzsäure, wobei ohne Verdrängung eines Bromatoms eine Oxygruppe eintritt (vgl. die Einleitung).

c) *Hexabrom-1,1,3,3,5,6-oxo-2-acetoxy-4-naphtalintetrahydrid-1,2,3,4* (XXXII).

36 g Natriumacetat krystallisiert werden in 175 ccm Eisessig auf dem Wasserbade gelöst. In der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung suspendiert man 17 g ($^1/_{25}$ Mol) der in dieser Arbeit beschriebenen *Tribrom-1,5,6-oxy-2-naphtalin-carbonsäure-3*[1]) und gießt in drei Portionen kurz hintereinander unter kräftigem Schütteln 16 ccm Brom hinzu. Unter schwacher Erwärmung setzt eine mäßige Gasentwicklung ein. Die Tribromnaphtoesäure geht in Lösung, fast gleichzeitig scheidet sich das Ketobromid als feinkrystallines, hellgelbes Pulver aus. Durch tropfenweisen Zusatz von wenig Wasser wird die Ausfällung vervollständigt. Das Produkt wird abgesaugt, mit Eisessig und Benzin nachgewaschen und getrocknet: Schmelzp. 170—175°. Ausbeute 20 g = 75 Proc. d. Th. Aus Eisessig krystallisieren gelbe Rhomboeder, die bei 174,5° unter Zersetzung schmelzen.

0,1003 g Subst.: 0,1663 g AgBr.

$C_{12}H_6O_3Br_6$ (677,6) Ber. Br 70,76 Gef. Br 70,55.

Tetrabrom-1,3,5,6-naphtol-2. 20 g des vorstehend beschriebenen Ketobromids werden in 400 ccm Eisessig kalt suspendiert und in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln mit 40 g Zinkstaub versetzt. Die Reduktion geht unter starker Erwärmung vor sich und wird durch kurzes Aufkochen beendet. Dann saugt man vom unverbrauchten Zinkstaub ab und versetzt das Filtrat unter Schütteln tropfenweise mit etwa 5 ccm Wasser. Beim Erkalten krystallisiert das Tetrabromnaphtol in schwach gelblichen langen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. F. 183° unscharf. Aus Eisessig

[1]) S. 269.

Digitized by Google

krystallisieren feine, filzige, farblose Nadeln, Schmelzp. 186°. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Bromierung des β-Naphtols dargestellten *Tetrabrom-1,3,5,6-naphtol-2* zeigte keine Depression. Ausbeute rund 40 Proc. d. Th.

Tetrabrom-1,3,5,6-nitro-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2.

1 Tl. des Tetrabrom-naphtols wird in 5 Tln. Eisessig aufgeschlämmt und unter Kühlung mit Leitungswasser und Rühren mit einem Gemisch aus $1^1/_2$ Tln. rauchender Salpetersäure ($s = 1{,}52$) und $1^1/_2$ Tln. Eisessig versetzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln aus, die abgesaugt, mit Eisessig und Wasser ausgewaschen und dann im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. In allen organischen Lösungsmitteln bis auf Petroläther leicht löslich. Beim Erwärmen in Lösung bildet sich unter Abspaltung von NOBr das *Tribrom-3,5,6-naphtochinon-1,2*; beim Erhitzen für sich findet diese Umwandlung bei etwa 85° statt. Die Krystalle werden bei dieser Temperatur ohne zu schmelzen rot und schmelzen nun gegen 178° (statt 184°).

0,1298 g Subst.: 0,1933 g AgBr.

$C_{10}H_3O_3NBr_4$ (504,7) Ber. Br 63,43 Gef. Br 63,38.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür–Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das *Nitro-1-tribrom-3,5,6-naphtol-2*. Aus Benzin gelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 159° unter Zersetzung ($C_{10}H_4O_3Br_3$ Ber. Br 58,22 Gef. Br 58,07). Auch mit verdünnter Natronlauge erhält man die Nitroverbindung.

Tribrom-3,5,6-naphtochinon-1,2.

Man kocht eine Benzollösung der vorher beschriebenen Bromnitro-oxoverbindung solange braune Dämpfe entweichen, fügt dann Benzin hinzu und läßt erkalten. Das Chinon scheidet sich in roten Nadeln ab. Ausbeute 70—80 Proc.

Es läßt sich auch in einem Gang aus dem *Tetrabrom-1,3,5,6-naphtol-2* mit Salpetersäure in Eisessiglösung gewinnen. Man verfährt dann genau so wie bei der Darstellung des *Tribrom-3,4,6-naphtochinons-1,2*. Das beim Erkalten auskrystallisierende Chinon muß man bald absaugen, weil sich sonst Krystalle der nachher beschriebenen Verbindung $C_{10}H_5O_5NBr_4$ beimischen. Ausbeute 40—50 Proc. d. Th. Krystallisiert aus Benzol-Benzin in leuchtend roten Nadeln. Schmelzp. 184°. In Benzin, Alkohol und Eisessig ziemlich schwer löslich.

0,1990 g Subst.: 0,2223 g CO_2, 0,0144 g H_2O. — 0,1142 g Subst.: 0,1646 g AgBr.

Digitized by Google

$C_{10}H_3O_2Br_3$ (394,7) Ber. C 30,40 H 0,77 Br 60,77
Gef. „ 30,48 „ 0,81 „ 61,34.

Mit o-Phenylendiamin entsteht ein aus Toluol in gelben Nadeln krystallisierendes Chinoxalin. Schmelzp. 271°.

Das Verhalten des Chinons gegen *Anilin* in alkoholischer Lösung weicht von dem entsprechender Verbindungen insofern ab, als auch bei gewöhnlicher Temperatur und mit beschränkten Mengen Anilin ein Reaktionsprodukt, das *Tribrom-5,6-anilido-2-naphtochinonanil-1,4*, entsteht, dessen Analoga sich nur beim Erwärmen mit einem Überschuß der Base bilden. Weshalb in diesem Falle die sonst stets festzuhaltenden Vorstufen dieser Reaktion — hier das *Tribrom-3,5,6-* und das *Dibrom-5,6-oxy-2-naphtochinon-1,4* — so leicht überlaufen werden, ist vorläufig nicht zu verstehen.

Dibrom-5,6-anilido-2-naphtochinonanil-1,4.

1 Mol des eben beschriebenen fein gepulverten Chinons wurde in eine Lösung von 3 Molen Anilin in 10 Tln. Alkohol eingetragen. Beim Verrühren löst sich das Chinon und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des Anilidoanils, das in feingepulvertem Zustand dunkelrot aussieht. Aus Benzin krystallisiert es entweder in violett schillernden derben oder bronzeglänzenden feinen Nadeln. Es schmilzt unter Zersetzung gegen 221°. In Benzol leicht löslich, mäßig in Alkohol und Eisessig.

0,1226 g Subst.: 6,5 ccm N (20,5°, 760 mm). — 0,1176 g Subst.: 0,0921 g AgBr.

$C_{22}H_{14}ON_2Br_2$ (482,0) Ber. N 5,81, Br 33,16 Gef. N 6,11, Br 33,33.

In Alkalien unlöslich.

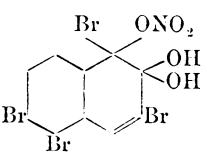
Tribrom-3,5,6-oxy-2-naphtochinon-1,4

entsteht aus dem *Tribrom-3,5,6-naphtochinon* bei mehrstündigem Kochen in Eisessiglösung oder bei kurzem Erhitzen mit einem Gemisch aus 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. konz. Salzsäure. Krystallisiert aus Eisessig in gelben derben Nadeln. Schmelzp. 232°. Bildet rote Alkalisalze.

0,1262 g Subst.: 0,1738 g AgBr.

$C_{10}H_3O_3Br_3$ (410,7) Ber. Br 58,37 Gef. Br 58,61.

Verbindung $C_{10}H_5O_5NBr_4$



Bei der vorher beschriebenen Darstellung des *Tribrom-3,5,6-naphtochinons-1,2* erhält man eine Eisessigmutterlauge, aus der sich bald nach

Digitized by Google

dem Absaugen des Chinons farblose, prismatische Krystalle abscheiden, deren Menge bei längerem Stehen erheblich zunimmt. Es ist uns nicht geglückt, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen nur die farblosen Krystalle entstehen. Wohl aber wird die Ausbeute an ihnen größer, wenn mehr und stärkere Salpetersäure genommen wird als angegeben. Das Hauptprodukt der Reaktion bleibt aber das Chinon. Möglicherweise spielen die beim Übergang der primär auftretenden Nitrobromoxo-verbindung in das Chinon freiwerdenden nitrosen Gase eine Rolle bei der Bildung der farblosen Verbindung.

Diese läßt sich auch erhalten, wenn man bei der oben beschriebenen Darstellung des *Tribrom-3,4,6-chinons-1,2* aus *Tetrabrom-1,3,4,6-naphtol-2* nicht von der reinen Tetrabromverbindung ausgeht, sondern von dem rohen Bromierungsgemisch, in dem sie als Hauptprodukt neben der Tetrabrom-1,3,5,6-verbindung vorhanden ist. Es scheidet sich dann zunächst das *Tribrom-3,4,6-naphtochinon-1,2* aus und dann beginnt langsam die Abscheidung der farblosen Krystalle der oben formulierten Verbindung, die nach 24 Stdn. beendet ist.

Zur Reinigung krystallisiert man die im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur über Ätznatron getrockneten Krystalle aus Benzin um. Längeres Kochen mit dem Lösungsmittel ist zu vermeiden. Farblose Nadeln, die bei 121° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol und Benzol leicht löslich, mittelmäßig in Eisessig.

0,1739, 0,1885 g Subst.: 0,1419, 0,1534 g CO_2, 0,0194, 0,0195 g H_2O. — 0,2273 g Subst.: 5,1 ccm N (15°, 755 mm). — 0,0991 g Subst.: 0,1372 g AgBr.

$C_{10}H_5O_5NBr_4$ (538,7)

Ber.	C 22,28	H 0,94	N 2,60	Br 59,34
Gef.	„ 22,26, 22,20	„ 1,24, 1,16	„ 2,64	„ 58,90.

Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in wohlausgebildeten prismatischen Gebilden, die gegen 115° unter Zersetzung schmelzen. Die Krystalle enthalten 1 Molekül Essigsäure und verwittern bald an der Luft. 1,2685 g zwischen Filterpapier abgepreßte Krystalle gaben im Vakuum über Ätznatron 0,1297 g Essigsäure ab. Es berechnen sich 0,1271 g.

0,2125 g Subst.: 0,1848 g CO_2, 0,0299 g H_2O.

$C_{10}H_5O_5NBr_4$, $C_2H_4O_2$ (598,7) Ber. C 24,06, H 1,52 Gef. C 23,72, H 1,57.

Von verdünntem wäßrigen Alkali wird die Verbindung nicht angegriffen. Sie ist im übrigen sehr zersetzlich; so entsteht beim Kochen ihrer Lösung in Benzin, Benzol oder Alkohol langsam das *Tribrom-3,5,6-naphtochinon-1,2*. Diese Umwandlung erfolgt glatt, wenn man eine mit einigen Tropfen Dimethylanilin versetzte konzentrierte alkoholische Lösung der Verbindung etwa 15 Sek. kocht und dann mit konz. Salzsäure ansäuert. In verdünnter Lösung entsteht nebenher das *Tribrom-3,5,6-oxy-2-naphtochinon-1,4*. Aus einer mit einigen Tropfen konz.

Digitized by Google

Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung scheidet sich bei mehrtägigem Stehen auch das Chinon ab. Bei der Reduktion entsteht das

Tribrom-3,5,6-dioxy-1,2-naphtalin.

1 Tl. der fein pulverisierten Verbindung $C_{10}H_5O_5NBr_4$ wird in 5 Vol.-Tle. einer Zinnchlorür-Eisessiglösung (33 Proc. Zinnsalz) eingetragen und das Gemisch auf dem Wasserbad erwärmt, bis Lösung eingetreten ist, was etwa 1 Stde. dauert. Beim Eingießen in verdünnte Salzsäure scheidet sich die Dioxyverbindung aus. Ausbeute 90 Proc. d. Th. und darüber. Zur Reinigung wird aus Eisessig umkrystallisiert. Derbe, farblose Nadeln. Schmelzp. 181°. In Benzol und Alkohol leicht löslich, etwas weniger in Eisessig.

0,2110 g Subst.: 0,2344 g CO_2, 0,0254 g H_2O. — 0,1592 g Subst.: 0,2259 g AgBr.

$C_{10}H_5O_2Br_3$ (396,7)	Ber.	C 30,25	H 1,27	Br 60,42
	Gef.	„ 30,31	„ 1,35	„ 60,39.

Mit Salpetersäure entsteht das *Tribrom-3,5,6-naphtochinon-1,2.*

Diacetylverbindung. Aus Eisessig Nadeln, Schmelzp. 17.1°.

V. Aus Dibrom-1,1-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2 (XIII) gewonnene Verbindungen.

Das *Dibrom-1,1-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2* ist bereits beschrieben.[1]) Wir geben im folgenden eine verbesserte Vorschrift, nach der die Darstellung größerer Mengen möglich ist.

144 g *Oxy-2-naphtalin* (1 Mol) und 400 g krystallisiertes *Natriumacetat* werden in 1 Liter siedendem Eisessig aufgelöst. Nach dem Erkalten gibt man unter ständiger Eiskühlung und kräftigem Schütteln zunächst 50 ccm Brom tropfenweise hinzu, dann weitere 60 ccm auf einmal. Das Brom wird fast momentan aufgenommen. Man wartet ab, bis sich die Lösung wieder abgekühlt hat und rührt sie dann in möglichst wenig trocknes Eis ein. Das sich krystallin abscheidende Reaktionsprodukt saugt man ab und wäscht es zuerst mit 50-proc. Essigsäure und schließlich mit Wasser nach.

Das feuchte Rohprodukt wird nun mit 200 ccm siedend heißem *Benzol* überschichtet und tüchtig durchgearbeitet. Dabei geht alles in Lösung und es bilden sich zwei Schichten. Die untere besteht aus der konz. *benzolischen Lösung des Ketobromids.* Sie wird mittels Scheide-

[1]) Fries u. Engel, A. **439**, 232 (1924).

Digitized by Google

trichters von der oberen getrennt und auf — 15° abgekühlt. Ein Teil des *Ketobromids* krystallisiert aus. Die Krystallisation wird durch vorsichtige, portionsweise Zugabe von 400 ccm Benzin vervollständigt. Dabei muß gut gerührt werden, da die Verbindung sonst leicht ölig ausfällt. Das prächtig krystallisierte Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Petroläther nachgewaschen und an einem zugigen Ort bei Zimmertemperatur kurze Zeit getrocknet. Die Ausbeute schwankt zwischen 65—75 Proc. d. Th.

Bei der Einwirkung von Acetylbromid, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure geht das Ketobromid unter Umlagerung in die Acetylverbindung des *Dibrom-1,6-oxy-2-naphtalins* über. Mit Pyridin entsteht die nachher beschriebene Verbindung $C_{15}H_{11}ONBr_2$.

Durch Einwirkung von Brom in Eisessiglösung bei Gegenwart von Natriumacetat geht das Ketobromid in das an anderer Stelle dieser Mitteilung beschriebene *Tetrabrom-1,1,3,6-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* (XIV) über. Die Bromierung in Chloroformlösung führt zu einem im folgenden beschriebenen Hexabromketobromid.

Hexabrom-1,1,3,4,6,7-oxo-2-naphtalinhexahydrid-1,2,3,4,6,7 (XIX).

90 g aus *Benzol-Benzin* umkrystallisiertes *Dibrom-1,1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* ($^3/_{10}$ Mol) werden kalt in 200 ccm *Chloroform* aufgelöst, und auf etwa — 15° abgekühlt. Nun werden 35 ccm *Brom* unter kräftigem Umschütteln zugegeben. Das Reaktionsgemisch läßt man noch 6 Stdn. unter häufigem Umrühren in der Kältemischung stehen. Dann saugt man den ausgeschiedenen Krystallbrei des Reaktionsproduktes scharf ab und wäscht mit *Chloroform* und *Petroläther* nach. Ausbeute 60 g.

Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in viel siedendem *Chloroform* und engt nach dem Filtrieren diese Lösung auf etwa die Hälfte ein. Man erhält kleine derbe, weiße, glitzernde Kryställchen, die bei 173° schmelzen. In Benzol ziemlich schwer löslich, in Äther und Benzin schwer. Beim Erwärmen mit Alkohol, Eisessig oder Aceton erleidet die Verbindung Zersetzung.

0,2067, 0,1664, 0,2493 g Subst.: 0,3762, 0,3030, 0,4510 g AgBr.

$C_{10}H_6OBr_6$ (621,5) Ber. Br 77,15 Gef. Br 77,45, 77,49, 76,99.

Die Hexabromverbindung setzt aus *Jodkaliumlösung Jod* in Freiheit. Gegen *Natronlauge* und konz. *Schwefelsäure* ist sie kalt recht widerstandsfähig, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Mit Zinnchlorür oder Jodwasserstoff läßt sie sich glatt zum *Dibrom-1,3-oxy-2-naphtalin* reduzieren:

a) 3,1 g der *Hexabromverbindung* werden mit 20 ccm *Zinnchlorür-Eisessig* (40-proc.) auf dem Wasserbade erhitzt, bis klare Lösung ein-

Digitized by Google

getreten ist; die Flüssigkeit ist dann schwach gelb gefärbt. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt wird zur Reinigung umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 75°, identisch mit dem oben beschriebenen *Dibrom-1,3-oxy-2-naphtalin* (Ber. Br 52,95, Gef. Br 53,11).

b) 3,1 g der Hexabromverbindung verteilt man in 20 ccm *Eisessig*. Dann fügt man eine Lösung von 6 g *Jodkalium* in wenig heißem *Wasser* zu. Sofort tritt eine kräftige *Jodabscheidung* ein, die durch kurzes Erhitzen am Wasserbade beendet wird. Dann fällt man das gebildete Produkt mit Wasser aus, saugt ab, wäscht sorgfältig mit Wasser und krystallisiert nach dem Trocknen aus *Benzin* (60—70°) um. Nadeln, Schmelzp. 75°, identisch mit den nach a erhaltenen (Ber. Br 52,95, Gef. 53,29).

Hexabrom-1,1,3,4,6,7-acetoxy-2-naphtalintetrahydrid-1,4,6,7 (XXV).

60 g des rohen *Hexabromketobromids* teigt man mit 60 ccm *Essigsäureanhydrid* an und fügt einige Tropfen konz. *Schwefelsäure* hinzu. Erwärmt man nun vorsichtig auf dem Wasserbade, so bemerkt man bald, daß an Stelle des grauweiß gefärbten Ausgangsmaterials ein schneeweißes Krystallpulver tritt. Man unterbricht das Erhitzen und überläßt das Reaktionsgemisch unter öfterem Durchrühren einige Zeit sich selbst. Bei kleinen Ansätzen kann man häufig das Lösen des Ausgangsmaterials und das Auskrystallisieren der Acetylverbindung zeitlich nacheinander beobachten. Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit *Eisessig* und *Petroläther* erhält man 52—55 g eines rein weißen Krystallpulvers. Aus der Mutterlauge sind keine brauchbaren Produkte mehr isolierbar.

Zur Reinigung wird das Rohmaterial aus *Eisessig* oder aus *Essigsäureanhydrid* umkrystallisiert, man erhält derbe Kryställchen, die bei 178° nach vorher beginnender Zersetzung schmelzen.

0,0760, 0,1238 g Subst.: 0,1285, 0,2085 g AgBr.

$C_{12}H_8O_2Br_6$ (663,6) Ber. Br 72,26 Gef. Br 71,95, 71,67.

Reduziert man die Acetylverbindung mit Zinkstaub in Eisessig, so erhält man das *Dibrom-1,3-acetoxy-2-naphtalin*, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 102° schmilzt und mit Präparaten anderer Herkunft keine Schmelzpunktsdepression gibt.

Gegen Bromwasserstoff-Eisessig ist die Verbindung selbst bei Siedehitze beständig.

Unter der Einwirkung von Pyridin erleidet das *Hexabrom-1,1,3,4,6,7-acetoxy-2-naphtalintetrahydrid-1,4,6,7* unter heftiger Reaktion Bromwasserstoffabspaltung. Dabei entsteht die Acetylverbindung von

Tetrabrom-1,3,6,7-oxy-2-naphtalin.

Acetylverbindung. 20 g der rohen *Hexabrom-acetoxyverbindung* werden mit 20 ccm Pyridin gut durchgerieben und die Reaktion durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade eingeleitet. Sie geht dann äußerst stürmisch unter heftigem Aufsieden vor sich. Schließlich scheidet sich

Digitized by Google

ein festes krystallines Produkt ab. Ohne Rücksicht darauf versetzt man die dunkelgefärbte Mischung mit 30 ccm Eisessig, wobei alles zunächst wieder in Lösung geht. Bald setzt eine erneute Krystallisation ein, die erst nach einigen Stunden beendet ist. Dann saugt man das abgeschiedene Produkt scharf ab und wäscht es mit Eisessig und Petroläther nach. Die Ausbeute beträgt 6,4 g, also etwa 43 Proc. d. Th. Aus der Mutterlauge ist nichts Brauchbares mehr herauszuholen.

Das Rohmaterial wird zur Reinigung aus Chloroform und schließlich aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert, man erhält so farblose Nadeln vom Schmelzp. 221°.

0,2080, 0,1039 g Subst.: 0,3105, 0,1549 g AgBr.

$C_{12}H_6O_2Br_4$ (501,7) Ber. Br 63,72 Gef. Br 63,53, 63,44.

Die Verbindung läßt sich aus Eisessig oder Chloroform gut umkrystallisieren, ebenso aus sehr viel Alkohol. Sie ist in Aceton und Benzol auch heiß schwer löslich, in Äther unlöslich.

Das freie *Tetrabrom-1,3,6,7-oxy-2-naphtalin* wird durch Verseifung der Acetylverbindung mit Kalilauge in alkoholischer Lösung gewonnen. Krystallisiert aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmelzp. 174°. In Aceton und Äther leicht löslich, etwas weniger in Alkohol. Kann auch aus Benzol oder Benzin umkrystallisiert werden.

0,1236, 0,1816 g Subst.: 0,2024, 0,2970 g AgBr.

$C_{10}H_4OBr_4$ (459,7) Ber. Br 69,54 Gef. Br 69,69, 69,60.

Kocht man das *Tetrabrom-1,3,6,7-oxy-2-naphtalin* einige Stunden am Rückfluß mit einer Mischung gleicher Teile von Salpetersäure (1,4) und roter rauchender Salpetersäure (1,52), so erhält man nach dem Erkalten schöne weiße Nadeln der *Dibrom-4,5-phtalsäure*. Sie schmelzen bei 209° unter Wasserabspaltung, das Anhydrid schmilzt bei 210°. Mit einem aus dem *Dibrom-6,7-dioxy-2,3-naphtalin* dargestellten Präparat von *Dibrom-4,5-phthalsäure*[1]) ergab die hier erhaltene Säure keine Schmelzpunktsdepression.

VI. Versuche in der Reihe des Oxy-2-methyl-1-naphthalins.

Die Bromierung in Eisessiglösung führt zunächst zum 6-Bromderivat und dann zum *Dibrom-4,6-naphthol-2* (früher

[1]) Blümlein, B. **17**, 2486 (1884), 206°, Anhydrid 208°; O. Brück, B. **34**, 2741 (1901), 200—210°, Anhydrid 213—215°; Zincke u. Fries, A. **334**, 342 (1904), 209°, Anhydrid 213—214°.

Digitized by Google

irrigerweise als Dibrom-3,6-derivat beschrieben.[1]) Das Brom-3- und das Dibrom-3,6-derivat lassen sich durch Reduktion von Ketobromiden gewinnen, die durch Bromierung bei Gegenwart von Natriumacetat entstehen.

Brom-3-oxy-2-methyl-1-naphtalin.

16 g *Oxy-2-methyl-1-naphtalin* ($^1/_{10}$ Mol) und 50 g krystallisiertes Natriumacetat werden in 200 ccm heißem Eisessig aufgelöst und zu der erkalteten Lösung 25 ccm Brom gegeben. Nach 24 Stdn. wird das Reaktionsgemisch in eine Suspension von Zinkstaub in Eisessig eingerührt, wobei die Lösung unter heftiger Reaktion schließlich eine schwach grüngraue Färbung annimmt. Die Lösung wird durch Absaugen vom Zinkstaub befreit, dieser nochmals mit Eisessig ausgekocht und die vereinigten Lösungen schließlich mit Wasser gefällt. Man erhält ein aus feinen, verfilzten Nadeln bestehendes Reaktionsprodukt, das man durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle reinigt. Farblose Nadeln, Schmelzp. 76°. Läßt sich aus Benzol umkrystallisieren, in Benzin ziemlich schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

0,0928 g Subst.: 0,0732 g AgBr.

$C_{11}H_9OBr$ (237,0) Ber. Br 33,73 Gef. Br 33,57.

Die Einwirkung von Brom auf diese Verbindung liefert das *Dibrom-3,6-oxy-2-methyl-1-naphtalin* bzw. das *Tribrom-3,1,6-oxy-2-methyl-1-naphtalin*, die anschließend beschrieben sind.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Aus Eisessig Nadeln vom Schmelzp. 77°.

0,1114 g Subst.: 0,0742 g AgBr.

$C_{13}H_{11}O_2Br$ (279,1) Ber. Br 28,64 Gef. Br 28,34.

Dibrom-3,6-oxy-2-methyl-1-naphtalin.[2])

Diese Verbindung kann sowohl durch direkte Bromierung des *Brom-3-oxy-2-methyl-1-naphtalins* dargestellt werden, als auch durch Reduktion des Ketobromids, das sich aus dem *Brom-6-oxy-2-methyl-1-naphtalin* durch Einwirkung eines Bromüberschusses bei Gegenwart von Natriumacetat bildet.

1. 2,4 g *Brom-3-oxy-2-methyl-1-naphtalin* ($^1/_{100}$ Mol) werden in 20 ccm Eisessig gelöst und zu dieser Lösung in der Kälte tropfenweise 1,6 g Brom hinzugesetzt. Nach eintägigem Stehen wird der Eisessig vertrieben, bis sich ein dicker Krystallbrei gebildet hat, der abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt wird. Farblose Nadeln, Schmelzp. 110°.

[1]) **39**, 435 (1906).

[2]) Die B. **39**, 443 (1906) beschriebene Dibrom-3,6-verbindung ist in Wahrheit *Dibrom-4,6-oxy-2-methyl-1-naphtalin*.

Digitized by Google

2. 12 g *Brom-6-oxy-2-methyl-1-naphtalin* ($^1/_{20}$ Mol) und 25 g krystallisiertes Natriumacetat werden in 150 ccm heißem Eisessig gelöst. Die Lösung wird kalt mit 15 ccm Brom versetzt und einen Tag stehen gelassen. Nun wird in 150 ccm Zinnchlorür–Eisessig eingerührt, wobei sofortige Entfärbung eintritt. Durch Zusatz von viel Wasser fällt das *Dibrom-3,6-oxy-2-methyl-1-naphtalin* aus, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 110° schmilzt. In Benzol mittelmäßig löslich, schwer in Benzin.

0,0915 g Subst.: 0,1090 g AgBr.

$C_{11}H_8OBr_2$ (315,9) Ber. Br 50,61 Gef. Br 50,70.

Acetylverbindung: Mit Anhydrid und Schwefelsäure. Krystallisiert aus Eisessig in farblosen, zu Büscheln vereinigten schmalen Blättchen vom Schmelzp. 136°.

0,1035 g Subst.: 0,1088 g AgBr.

$C_{13}H_{10}O_2Br_2$ (357,9) Ber. Br 44,66 Gef. Br 44,74.

Tribrom-3,4,6-oxy-2-methyl-1-naphtalin.

Diese Verbindung wird am besten durch direkte Bromierung des *Brom-3-oxy-2-methyl-1-naphtalins* dargestellt. Sie entsteht aber auch bei der Reduktion des Ketobromids, das sich durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf *Dibrom-4,6-oxy-2-methyl-1-naphtalin* bei Gegenwart von Natriumacetat bildet.

2,4 g *Brom-3-oxy-2-methyl-1-naphtalin* ($^1/_{100}$ Mol) werden in 20 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte tropfenweise mit 3,2 g Brom versetzt. Nach eintägigem Stehen wird der Eisessig abgedunstet, bis sich ein dicker Krystallbrei gebildet hat. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Eisessig, Nadeln vom Schmelzp. 158°. Wird zur *Brom-4-phtalsäure* oxydiert.

0,0326 g Subst.: 0,0460 g AgBr.

$C_{11}H_7OBr_3$ (394,8) Ber. Br 60,73 Gef. Br 60,06.

Acetylverbindung: Mit Anhydrid und Schwefelsäure. Krystallisiert aus Eisessig in zu Büscheln vereinigten Blättchen, Schmelzp. 202°.

0,2063 g Subst.: 0,2635 g AgBr.

$C_{13}H_9O_2Br_3$ (436,8) Ber. Br 54,89 Gef. Br 54,36.

Tribrom-1,4,6-methyl-1-oxo-2-(naphtalin-dihydrid-1,2) (XXXIV, X = Br).

Wurde auf 2 Weisen gewonnen: 1. 10 g *Dibrom-3,6-methyl-1-naphtol-2* und 8,6 g krystallisiertes Natriumacetat werden in 250 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst. Zu der erkalteten Lösung gibt man die erforderliche Menge von 1,7 ccm reinem Brom und gießt hinterher unter Umrühren in möglichst viel kaltes Wasser. Dabei fällt das Ketobromid zunächst ölig aus, wird dann aber in kurzem fest. Darauf wird abgesaugt,

Digitized by Google

auf Ton getrocknet und dann aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Aus 10 g Dibrommethylnaphtol erhält man 11 g reines Ketobromid.

2. Die Lösung des *Dibrom-1,6-methyl-1-naphtols-2*[1]) in warmem Eisessig wird mit einer Bromkalklösung in geringem Überschuß versetzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als gelber, krystalliner Niederschlag ab.

Das Ketobromid krystallisiert aus Eisessig in großen, gelben, schiefwinkligen Tafeln, die bei 124° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Benzin und in Eisessig. In Alkali unlöslich. Durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung entsteht die Ausgangsverbindung.

0,1450 g Subst.: 0,2066 g AgBr.

$C_{11}H_7OBr_3$ (394,9) Ber. Br 60,72 Gef. Br 60,64.

Daß eines der Bromatome die 4-Stellung einnimmt, geht aus dem Verhalten gegen Anilin hervor. In dem primär sich bildenden Chinamin[2]) wird ein Bromatom leicht gegen den Rest des Anilins ausgetauscht. Nach den bei analogen Derivaten des *β-Naphtochinons* gemachten Erfahrungen muß das ausgetauschte Bromatom die 4-Stellung eingenommen haben.

Brom-6-dianilido-1,4-methyl-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2.

1 Tl. des vorher beschriebenen Ketobromids wird in 15 Tln. Anilin unter Erwärmen gelöst. Die warme Lösung wird nach 10 Min. mit 20 Tln. Eisessig versetzt und in viel Wasser gegossen. Das sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird mit wenig Alkohol ausgekocht und dann aus Alkohol oder aus Xylol unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert. Gelbe, prismatische Krystalle, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen.

0,1332 g Subst.: 0,3208 g CO_2, 0,0569 g H_2O. — 0,1322 g Subst.: 0,0597 g AgBr.

$C_{23}H_{19}ON_2Br$ (419,2) Ber. C 65,87 H 4,57 Br 19,07
Gef. „ 65,70 „ 4,78 „ 19,22.

Die Verbindung ist in konz. Salzsäure löslich.

VII. Einwirkung von Halogenwasserstoffen bei Gegenwart von Zinnchlorür oder Kaliumjodid auf Halogenderivate des β-Naphtols. (Umkehrung des Substitutionsvorganges).

Naphtol-2 aus Brom-1-naphtol-2.

a) 1 Teil des Bromnaphtols wird mit wenigen Tropfen Eisessig niedergeschmolzen und dann mit 10 Teilen einer

[1]) B. 39, 435 (1906). Dort als *Dibrom-3,6-methyl-1-naphtol-2* beschrieben.

[2]) A. 470, 28 (1929).

Digitized by Google

gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt. Nun fügt man eine heiß gesättigte wäßrige Lösung von 1 Teil Kaliumjodid, die mit 3 Teilen Eisessig verdünnt wird, hinzu. Sofort setzt kräftige Jodausscheidung ein, die mit der Zeit zunimmt. Durch kurzes Aufkochen bringt man die bei gewöhnlicher Temperatur sich mäßig rasch abwickelnde Reaktion zu Ende. Beim Eingießen in eine verdünnte Natriumbisulfitlösung scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Es schmilzt roh bei 118° und ist β-Naphtol.

Das Kaliumjodid kann man durch 2 Teile Zinnchlorür ersetzen, den Bromwasserstoff durch Chlorwasserstoff.

b) Zu einer Lösung von 0,55 g ($^1/_{400}$ Mol) *Brom-1-naphtol-2* in 5 ccm Eisessig fügt man eine Lösung von 0,82 g ($^2/_{400}$ Mol) Kaliumjodid in 2 ccm Wasser, gibt schließlich 3 ccm konz. Salzsäure hinzu und hält die Lösung 10 Stdn. auf Zimmertemperatur. Dann entfernt man mittels Bisulfites das Jod und fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Es schmilzt unscharf gegen 118° (*Brom-1-naphtol-2*, Schmelzp. 83,5°). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin (60°) zeigt es den genauen Schmelzpunkt des β-Naphtols (122°).

c) Freier Jodwasserstoff allein, von der Konzentration, wie er bei dem hier beschriebenen Beispiel entsteht, ist nicht imstande, die gleiche Wirkung hervorzurufen. Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff muß in größerer Konzentration zugegen sein.

Der Versuch wurde genau wie im Beispiel b ausgeführt. Die Kaliumjodidlösung und die konz. Salzsäure wurde aber durch eine Lösung von 0,64 g Jodwasserstoff in 5 ccm Wasser ersetzt. Das nach 10 Stdn. ausgefällte Reaktionsprodukt schmolz roh gegen 79°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin (60°) erhielt man das reine *Brom-1-naphtol-2* zurück. In der Mutterlauge ließen sich geringe Mengen β-Naphtol nachweisen.

Wurde die Menge des Wassers auf die Hälfte herabgesetzt, so war nach 10 Stdn. die Menge des entstandenen β-Naphtols etwas größer als vorher, der Hauptteil des Bromnaphtols blieb aber unangegriffen. Erst nachdem die Wassermenge auf $^1/_6$ beschränkt wurde, war die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Stdn. ebenfalls beendet. Das steht aber in Einklang mit unserer in der Einleitung entwickelten Anschauung[1]) über den Verlauf dieser Reaktionen. Sobald der Jodwasserstoff eine gewisse Konzentration erreicht hat, dient er nicht nur zur Entfernung des freiwerdenden Broms, sondern übernimmt auch die Funktion des *Brom-* oder *Chlorwasserstoffs*.

[1]) Vgl. S. 254—256.

Digitized by Google

Brom-6-naphtol-2 aus Dibrom-1,6-naphtol-2.

Die Reaktion geht unter den gleichen Bedingungen wie im ersten Beispiel vor sich. Wir beschreiben im folgenden eine für präparative Zwecke brauchbare Methode.

Zu einer siedenden Lösung von 30 g Dibromnaphtol in 100 ccm Eisessig fügt man unter fortdauerndem Erhitzen 45 g krystallisiertes Zinnchlorür und 50 ccm konz. Salzsäure. In Abständen von 2 Minuten fügt man zur siedenden Lösung noch 5mal je 10 ccm konz. Salzsäure und fällt dann das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Es schmilzt roh bei 125° und ist ziemlich reines *Brom-6-naphtol* (Schmelzp. 127°).

Durch vielstündiges Erhitzen des *Brom-6-naphtols* mit Eisessig-Bromwasserstoff und Zinnchlorür auf 150° erhält man in geringer Menge *β-Naphtol.*

Naphtol-2 aus Chlor-1-naphtol-1,2.

1,8 g Chlornaphtol, 30 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff und 10 g krystallisiertes Zinnchlorür werden im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf 100° erhitzt. Das mit Wasser ausfallende Rohprodukt schmilzt bei 117° und ist nahezu reines β-Naphtol.

Mit Zinnchlorür allein geht die Reaktion nicht vor sich, wesentlich ist die hohe Konzentration an Chlorwasserstoff.

Aus dem *Dichlor-1,4-naphtol-2* wird auf die gleiche Weise das *Chlor-4-naphtol-2* erhalten, das aus Benzin in Nadeln krystallisiert und bei 104° schmilzt.

Wir haben noch bei einer ganzen Reihe von Halogenderivaten des β-Naphtols, die in 1-Stellung substituiert sind, diese Reaktionen erprobt und gefunden, daß sie in allen Fällen eintreten.

Zincke und Fries[1]) hatten bereits vor vielen Jahren beobachtet, daß *Dibrom-1,4-dioxy-2,3-naphtalin*[2]) mit einer

[1]) A. **334**, 362 und 364 (1904).

[2]) Willstätter u. Schuler [B. **61**, 366 (1928)] bezweifeln die Angabe, daß die Dibromverbindung aus Jodkalium in Eisessiglösung Jod frei macht. Sie sind aber im Irrtum. Alle *Brom-1-derivate* des *β-Naphtols* geben diese Reaktion, bei gewöhnlicher Temperatur schwach, beim Erhitzen rasch und kräftig. Bei der Ausführung der Reaktion benutzen wir eine gesättigte wäßrige Lösung von Jodkalium. Die nie ausbleibende Jodabscheidung durch den Luftsauerstoff wurde selbstverständlich berücksichtigt. In der essigsauren Lösung kommt die Reaktion bald zum Stillstand.

Digitized by Google

Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure zu *Dioxy-2,3-*naphthalin reduzierbar ist. Die Rolle, die dem Chlorwasserstoff hierbei zukommt, hatten sie nicht erkannt.

Es lag nahe, die eben besprochenen Reaktionen auch an Halogenderivaten der Phenole zu versuchen, z. B. am *Tribrom-2,4,6-phenol*. Hier versagt sie. Auch bei längerem Erhitzen des Tribromphenols mit Bromwasserstoff–Eisessig und Zinnchlorür auf 100° im geschlossenen Rohr trat keine merkliche Veränderung ein.

Offenbar geht die Addition von Bromwasserstoff an das Benzolderivat wesentlich schwerer vor sich als an die Naphtalinverbindung, weil in der Benzolreihe die Neigung zur umgekehrten Reaktion — der Bildung einer aromatischen Verbindung aus einem Dihydridderivat — sicher noch viel größer ist als in der Naphtalinreihe.

VIII. Einfache und gemischte Ketohalogenide aus β-Naphtol und Umwandlungsprodukte.

Dichlor-1,1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2 (XXXV).

Zincke[1]) hat die Verbindung bereits als gelb gefärbtes Öl beschrieben. Er hat sie aber nicht rein erhalten, denn sie ist in Wahrheit eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, gut krystallisierende Verbindung, die sich bequem in größeren Mengen darstellen läßt.

72 g β-Naphtol (½ Mol) und 200 g Natriumacetat werden in 400 ccm siedend heißem Eisessig aufgelöst. In die erkaltete, mit Eis gekühlte Flüssigkeit wird dann ein lebhafter Strom von Chlor eingeleitet, das aus 65 g Kaliumpermanganat und einem Gemisch von 400 ccm konz. Salzsäure und 400 ccm Wasser entwickelt wird. Das Chlor wird sofort aufgenommen, und es bildet sich eine trübe, ockergelbe Lösung. Ist alles Chlor eingeleitet, so wird das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit unter Eiskühlung stehen gelassen und dann in wenig möglichst trockenes Eis eingerührt.

Das Ketochlorid kommt hierbei in krystalliner Form zur Abscheidung. Ist alles Eis weggeschmolzen, dann saugt man das Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Wasser aus und preßt es scharf ab. Dieses Rohprodukt zeigt den Schmelzp. 46°. — Zur Reinigung wird es mit wenig Eisessig angeteigt, scharf abgesaugt, abgepreßt und noch ein zweites Mal derselben Behandlung unterzogen. Durch Nachwaschen mit Benzin erhält man dann leicht ein lufttrocknes Material, das für die meisten Zwecke rein genug ist.

Zur vollkommenen Reinigung wird das vorgereinigte Produkt noch aus Benzin (60—70°) umkrystallisiert; man erhält es so in prismatischen, deutlich gelb gefärbten Krystallen vom Schmelzp. 54°. Zur Analyse wurde über Paraffin im Vakuum bei 40° getrocknet.

[1]) Zincke, B. 21, 3540 (1888).

Digitized by Google

0,1803, 0,2425 g Subst.: 0,2434, 0,3270 g AgCl.

$C_{10}H_6OCl_2$ (213,0) Ber. Cl 33,36 Cl 33,36, 33,40.

Das *Dichlor-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* setzt aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit. Diese Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung des Ketochlorids dienen.

Es löst sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe, wobei Chlorwasserstoff entweicht. Aus der Lösung fallen auf Wasserzusatz braune, amorphe Produkte aus. Von Natronlauge wird das Ketochlorid langsam schwarz gefärbt, wobei sich wahrscheinlich tiefgreifende Zersetzungen abspielen. Mit roter rauchender Salpetersäure tritt eine heftige Reaktion ein; fällt man hinterher sofort mit Wasser, so erhält man ein rot gefärbtes Reaktionsprodukt, das noch nicht näher untersucht wurde.

Unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff-Eisessig geht das *Dichlor-1,1-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2* in *Dichlor-1,4-oxy-2-naphthalin* über, während Bromwasserstoff-Eisessig die Umwandlung in *Chlor-1-brom-6-oxy-2-naphtalin*[1]) bewirkt (Schmelzp. 105°).[2])

Dichlor-1,1-oxy-2-naphtalin.

Diese Verbindung ist bereits von Zincke beschrieben worden[3]); er hat auch ihre Konstitution festgelegt. Sie entsteht in schlechter Ausbeute neben der 1,3-Dichlorverbindung durch Reduktion des *Tetrachlor-1,1,3,4-oxo-2-tetralins* und läßt sich von dem Isomeren nur schlecht trennen.

Ohne Mühe läßt sich die Verbindung in guter Ausbeute aus dem vorher beschriebenen Ketochlorid durch Umlagerung mit Chlorwasserstoff erhalten.

Überschichtet man das *Dichlor-1,1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2*, das zu diesem Zwecke einmal durch Anteigen mit Eisessig gereinigt ist (siehe oben), mit rauchendem Chlorwasserstoff-Eisessig und schüttelt das Ganze einige Zeit kräftig um, so geht das gesamte Ketochlorid in Lösung, die eine ziemlich dunkle Färbung annimmt. Nach einigem Stehen schießen schöne Nadeln an, die schließlich das Ganze zu einem dicken Brei erstarren lassen. Nach dem Abkühlen in Eiswasser saugt

[1]) Armstrong, B. **24**, 705 (1891).

[2]) In ganz analoger Weise lieferte das ölige *Chlor-1-oxo-2-methyl-1-naphtalindihydrid-1,2* mit Bromwasserstoff-Eisessig das *Brom-6-oxy-2-methyl-1-naphtalin* vom Schmelzp. 128°.

[3]) Zincke, B. **21**, 3387 (1888).

Digitized by Google

man scharf ab und wäscht mit Eisessig und Benzin nach. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad zeigt dieses fast weiße Rohprodukt den Schmelzp. 120°. Zur Reinigung wird es aus Eisessig umkrystallisiert. Schöne farblose Nadeln vom Schmelzp. 121° (Zincke 123°).

0,0983, 0,1291 g Subst.: 0,1319, 0,1732 g AgCl.

$C_{10}H_6OCl_2$ (213,0) Ber. Cl 33,30 Gef. Cl 33,19, 33,19.

Das trockene *Dichlor-1,4-oxy-2-naphtalin* wird beim Berühren mit dem Spatel auffallend stark elektrisch. In Natronlauge ist die Verbindung spielend löslich, die Lösung zeigt aber im Gegensatz zu der des *Chlor-4-oxo-2-methyl-1-naphthalins*[1]) keine Fluoreszenz.

Chlor-1-brom-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2 (XXXVII).

9 g *Chlor-1-oxy-2-naphtalin* ($^1/_{20}$ Mol) und 14 g Natriumacetat ($^1/_{10}$ Mol) werden in 100 ccm Eisessig heiß aufgelöst. Zu der erkalteten Mischung gibt man dann unter Eiskühlung eine Lösung von 8 g Brom ($^1/_{20}$ Mol) in wenig Eisessig. Das Brom wird sofort aufgenommen und die Lösung nimmt eine goldgelbe Färbung an. Man gießt sie unter Rühren auf zerkleinertes Eis, wobei sich ein krystallines Produkt abscheidet. Dieses wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt.

Zur Reinigung krystallisiert man das lufttrockene Produkt aus Benzin (60—70°) um. Derbe, schwach gelb gefärbte prismatische Krystalle, die lufttrocken bei 90° schmelzen. Diesen hohen Schmelzpunkt behält das Material aber nur kurze Zeit, er sinkt rasch ab bis gegen 60°.

0,1693, 0,1210 g Subst.: 0,2174, 0,1554 g AgHal.

$C_{10}H_6OClBr$ (257,4) Ber. AgHal. 128,65 Gef. AgHal. 128,4, 128,4.

Dieselbe Verbindung erhält man durch Chlorierung des *Brom-1-oxy-2-naphtalins.*

44,6 g dieses Bromnaphtols ($^1/_5$ Mol) und 40 g Natriumacetat werden in 400 ccm Eisessig aufgelöst. In die eisgekühlte Flüssigkeit wird nun in lebhaftem Tempo Chlor eingeleitet, das aus 13 g Kaliumpermanganat und einem Gemisch von 80 ccm konz. Salzsäure und 80 ccm Wasser entwickelt wird. Nachdem alles Chlor aufgenommen ist, gießt man das Reaktionsgemisch auf Eis. Das krystallin ausfallende Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Benzin (60—70°) umkrystallisiert. Derbe, schwach gelb gefärbte prismatische Krystalle, die bei 90° schmelzen. Mischt man mit dem aus dem Chlornaphtol durch Bromierung gewonnenen Reaktionsprodukt, so beobachtet man keine Schmelzpunktsdepression.

[1]) Fries, B. 54, 2928 (1921).

Digitized by Google

0,2236 g Subst.: 0,2868 g AgHal.

$C_{10}H_5OClBr$ (257,43) Ber. AgHal 128,65 Gef. AgHal 128,3.

Die Identität der nach den beiden Verfahren gewonnenen Chlorbromverbindungen vom Schmelzp. 90° folgt auch aus ihrem Verhalten bei der Reduktion. Aus beiden entsteht das *Chlor-1-naphtol-2*. In die kalte Lösung des *Chlor-1-brom-1-oxo-2-naphtalindihydrids-1,2* in Eisessig trägt man Zinkstaub ein. Unter kräftiger Erwärmung tritt Reaktion ein. Aus der vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrierten Lösung wird durch Wasserzusatz das Reduktionsprodukt gefällt. Es schmilzt bei 72° und erweist sich identisch mit *Chlor-1-naphtol-2* (Ber. Cl 19,87, Gef. Cl 19,93).

Das *Chlor-1-brom-1-oxo-2-naphtalin-dihydrid-1,2* geht sowohl mit Chlorwasserstoff-Eisessig als auch mit Bromwasserstoff-Eisessig in das Chlor-1-brom-6-oxy-2-naphtalin über. Schmelzp. 105°. (Ber. AgHal 128,6 Gef. AgHal 128,1.)

Pentachlor-1,1,3,3,4-oxo-2-naphtalin-tetrahydrid-1,2,3,4.

In eine Suspension von *Oxy-2-naphtalin-carbonsäure-3* in Eisessig wird so lange Chlor eingeleitet, bis eine klare gelbe Lösung entstanden ist, die auch nach längerem Stehen noch kräftig nach Chlor riecht. Diese gibt beim Einrühren in Wasser ein festes weißes Produkt, das nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Wasser im Vakuum über Ätzkali getrocknet und dann zur Reinigung aus Benzin (60—70°) umkrystallisiert wird. Farblose, säulenförmige Krystalle. Schmelzp. 116°.

0,1122, 0,1068 g Subst.: 0,2531, 0,2402 g AgCl.

$C_{10}H_5OCl_5$ (318,3) Ber. Cl 55,73 Gef. Cl 55,80, 55,64.

Die Verbindung ist identisch mit dem von Zincke[1]) auf wesentlich umständlichere Weise bereiteten *Pentachlor-1,1,3,3,4-oxo-2-naphtalin-tetrahydrid-1,2,3,4*. Wie schon Zincke angibt, entsteht bei der Reduktion mit Zinnchlorür glatt das *Trichlor-1,3,4-oxy-2-naphtalin* vom Schmelzp. 162°. Wir fanden, daß die Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig zum *Dichlor-1,3-oxy-2-naphtalin* vom Schmelzp. 78° führt, das auf diese Weise am einfachsten zu gewinnen ist.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Tribrom-1,1,6-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2.[2])

Dibrom-1,6-oxy-2-naphtalin.

Löst man etwas *Tribrom-1,1,6-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* in möglichst wenig siedendem Eisessig auf, so erhält man eine klare hellgelbe

[1]) Zincke, B. 21, 3554 (1888). [2]) A. 438, 239 (1924).

Digitized by Google

Lösung. Fügt man zu der heißen Flüssigkeit nun etwas Bromwasserstoff-Eisessig, so wird augenblicklich Brom frei. Nach einigem Stehen krystallisieren weiße Nadeln aus, die roh den Schmelzp. 104° zeigen. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmelzen sie bei 106°. Der Mischschmelzpunkt mit *Dibrom-1,6-oxy-2-naphtalin* (Schmelzp. 106°) zeigt keine Depression.

Einwirkung von Pyridin auf das Dibrom-1,1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2 [mit B. Heinemann].[1])

Verbindung $C_{15}H_{11}ONBr_2$ (XL).

In 60 ccm durch Kochsalzkältemischung gekühltes Pyridin trägt man unter Rühren 30 g des Ketobromids ein, wobei darauf zu achten ist, daß die nach einiger Zeit einsetzende Reaktion die Temperatur der Mischung nicht über 40° treibt. Bei ungenügender Kühlung artet die Reaktion explosionsartig aus. Nach dem Stehen über Nacht hat sich das Reaktionsprodukt krystallisiert ausgeschieden. Der steife Krystallbrei wird mit einer kleinen Menge Alkohol angerührt, dann scharf abgesaugt und mit kaltem Alkohol gedeckt. Zur Reinigung krystallisiert man aus Alkohol um und erhält so gelbe Nadeln, die sich gegen 310° verfärben und gegen 320° unter Zersetzung schmelzen. Auch aus Wasser läßt sich die Verbindung umkrystallisieren. In Benzol, Benzin und Äther ist sie nicht löslich.

5,548 mg Subst.: 9,573 mg CO_2, 1,886 mg H_2O. — 6,411 mg Subst.: 0,204 ccm N (21°, 757 mm). — 0,2295 g Subst.: 0,2265 g AgBr.

$C_{15}H_{11}ONBr_2$ (380,9)	Ber.	C	47,26	H	2,91	N	3,68	Br 41,96
	Gef.	„	47,06	„	3,80	„	3,68	„ 42,00.

Verbindung $C_{15}H_{10}ONBr$ (XLI).

Das vorher beschriebene gelbe Bromid wird mit einer wäßrigen Natriumacetatlösung zum Sieden erwärmt. Es geht mit braunroter Farbe in Lösung, aus der beim Erkalten goldgelbe Blättchen ausfallen. Zur Reinigung krystallisiert man noch zweimal aus einer Natriumacetatlösung und dann aus Wasser um. Die goldgelben Krystalle verlieren beim Trocknen im Vakuum bei 100° Wasser. Es hinterbleibt eine tiefrote Verbindung, die bei 250° unter Zersetzung schmilzt. In Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer in Äther, Benzol und Benzin.

[1]) Diese Mitteilung S. 285.

Digitized by Google

0,1062 g Subst.: 0,2348 g CO_2, 0,0364 g H_2O. — 0,1080 g Subst.: 0,0672 g AgBr. — 6,471 mg Subst.: 0,247 ccm N_2 (18°, 765 mm).

$C_{15}H_{10}ONBr$ (300,1) Ber. C 60,01 H 3,35 Br 26,57 N 4,66
Gef. „ 60,30 „ 3,82 „ 26,48 „ 4,50.

Die rote Verbindung nimmt an der Luft 2 Mole Wasser auf und geht dabei wieder in die goldgelbe über. Mit Bromwasserstoff wird die Ausgangsverbindung zurückgebildet. Ebenso kann man dem Bromid (XL) analoge Salze gewinnen, unter denen das salpetersaure durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Sie sind alle hellgelb gefärbt.

Verbindung $C_{15}H_{20}O_4NBrS$ (XLII).

Wird das vorher beschriebene Betain mit Essigsäureanhydrid, dem einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt sind, bei gewöhnlicher Temperatur verrieben, so geht es in Lösung. Diese wird farblos und bald scheiden sich weiße prismatische Krystalle ab, die in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Zur Reinigung werden sie mit Essigsäureanhydrid nachgewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Sie färben sich bei 325° schwarz und schmelzen bei 330°. Zur Analyse wird bei 100° im Vakuum getrocknet. Die Verbindung ist etwas hygroskopisch.

0,1440 g Subst.: 0,2486 g CO_2, 0,0384 g H_2O. — 6,375 mg Subst.: 0,198 ccm N_2 (20°, 754 mm). — 0,1570 g Subst.: 0,0786 g AgBr. — 0,1146 g Subst.: 0,0686 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{10}O_4NBrS$ (380,0) Ber. C 47,37 H 2,65 N 3,69 Br 21,03 S 8,43
Gef. „ 47,08 „ 2,98 „ 3,59 „ 21,31 „ 8,22.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung gegen Ammoniak und verdünntes Alkali sehr beständig. Erst beim Erwärmen tritt langsam Rückbildung des Betains unter Abspaltung von Schwefelsäure ein. Rasch erfolgt diese Reaktion beim Erhitzen mit alkoholischem Kali.

Beim Kochen mit Eisessig löst sich die Verbindung unter Gelbfärbung ganz allmählich auf. Das beim Verdunsten des Eisessigs hinterbleibende Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in gelben, derben Prismen, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen und sich leicht in Wasser lösen. Es ist das dem Bromid XL entsprechende primäre schwefelsaure Salz entstanden.

$C_{15}H_{12}O_5NBrS$ Ber. S 8,09 Gef. S 8,16.

Beim Kochen mit einer wäßrigen Natriumacetatlösung entsteht die betainartige Verbindung XLI.

Digitized by Google

Umwandlung des Methyl-1-brom-1-oxo-2-naphtalindihydrids-*1,2*[1]) in den [*Methyl-1-naphtyl*]-*2-äther* des *Methyl-1-oxy-1-oxo-2-naphtalindihydrids-1,2.* (*Dehydro-methyl-1-naphtol-2.*)

(XXXIX.)

Zu einer Lösung von 2,37 ($^1/_{100}$ Mol) des Ketobromids in 50 ccm reinem Benzol fügt man 1,8 g ($^1/_{100}$ Mol) Natriumsalz des *Methyl-1-naphtol-2* und schüttelt die Mischung nach Zugabe einiger Glasperlen kräftig durch. Unter Wärmeentwicklung tritt Reaktion ein, und Natriumbromid scheidet sich ab. Wenn keine Veränderung mehr zu beobachten ist, filtriert man und dunstet das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur ein. Das sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird beim Anreiben mit Benzin krystallin.

Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Benzin-Benzol unter Tierkohlezusatz. Die hellgelben, wie derbe Nadeln aussehenden prismatischen Krystalle schmelzen bei 144°). Ausbeute an reiner Verbindung 72 Proc. d. Th. Der Vergleich mit dem nach Pummerer und Cherbuliez[2]) dargestellten *Dehydromethyl-1-naphtol-2* ergab völlige Übereinstimmung.

[1]) A. 439, 239 (1924).

[2]) B 52, 1397 (1919). Wir fanden nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzp. 144° (Pummerer u. Cherbuliez 135°).

Digitized by Google

Register

über

Band 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483 und 484.

Sachregister.

Acridin, Einwirkung von Lithiumalkylen auf —, Bergmann, Blum-Bergmann u. v. Christiani 483, 80.
Acridinreihe, alkaliorganische Umsetzungen, Bergmann, Blum-Bergmann, u. v. Christiani 483, 80.
Ätiochlorin, Fischer, Platz, Hellberger u. Niemer 479, 26.
Alkalimetalladdition, Mechan. d. disproportionierenden, Schlenk u. Bergmann 479, 78.
Alkalimetalladdition u. Sättigungsgrad von C-Doppelbindungen, Schlenk u. Bergmann 479, 42.
Alkalimetalle, Reaktionsweise d. festen, Ziegler u. Schäfer 479, 150.
Alkaliorganische Verbindungen, Ziegler u. Wollschitt 479, 123; Ziegler u. Colonius 479, 135; Ziegler u. Schäfer 479, 150; Blum-Bergmann 484, 26; Bergmann, Blum-Bergmann u. v. Christiani 483, 80.
Allylgruppe, Verschiebung in d., Meisenheimer u. Link 479, 211.
Apiose, Konstitution und Konfiguration, Schmidt 483, 115.
Arbutin, Tschitschibabin, Kirssanow u. Rudenko 479, 303.
Asparagin-dialdehyd, Derivate I., Wohl u. Bernreuther 481, 1.
Assoziationen in Lösungen, Meisenheimer u. Dorner 482, 130.
Autoxydation von α-Ketolen, Weissberger, Strasser, Mainz u. Schwarze 478, 112.
Beckmannsche Umlagerung (IV), ungesättigter Ketoxime (V), subst. Zimtaldoxime u. Zimtsäurenitrile, v. Auwers u. Seyfried 484, 178; 484, 212.
Bernsteinsäure-Dehydrase, Wieland u. Frage 477, 1.
Benzopersäure, Einwirkung auf Ergosterin, Windaus u. Lüttringhaus 481, 119.
Benzotrichlorid, Einwirkung von $AlCl_3$, Wohl u. Wertyporoch 481, 30.
Benzoyl-aminosäuren, Verseifung von —, und Polypeptiden, Goldschmidt u. Füner, 483, 190.
Bestrahlungsprodukte, krystallisierte aus Ergosterin und Dehydroergosterin, Windaus, Gaede, Köser u. Stein 483, 17.
Bocksdorn-Beere, Farbstoff der, Zechmeister u. v. Cholnoky 481, 42.

Digitized by Google

Borneol u. Isoborneol, zur Isomerie von, Lipp **480**, 298.
Bromvinylpyrrol, Fischer u. Süs **484**, 113.
Camphercyanhydrine, Houben u. Pfankuch **483**, 271.
Cannabinol, zur Konstitution des, Bergel **482**, 55.
Capsanthin, Zechmeister u. v. Cholnoky **478**, 95.
Carbonium-Elektrolyte, Ziegler u. Wollschitt **479**, 90.
Carbonyle, Reihlen, Gruhl, v. Heßling u. Pfrengle **482**, 161.
Carotinoide, chemisch gebundene, Zechmeister u. v. Cholnoky **481**, 42.
Catechine der Colanuß, Freudenberg u. Oehler **483**, 140.
Cellulose-Xanthogenat, III., Lieser **483**, 132.
Chinovasäure, Wieland u. Hoshino **479**, 179.
Cholsäure, Dehydrierung mit Selen, Diels u. Karstens **478**, 129.
Chlorine u. davon abgeleitete Chloro-porphyrine, Fischer u. Moldenhauer **478**, 54.
Chlorophyllderivate, Verhalten gegen Jodwasserstoff-Eisessig u. Schwefelsäure, Fischer, Merka u. Plotz **478**, 283.
Chlorophyllporphyrine, Synthesen, Fischer, Berg u. Schormüller **480**, 109.
Chlororaphin, Kögl u. Postowsky **480**, 280.
Chrom-(III)-cyanwasserstoffsäure, Schwermetallverbindungen, Reihlen u. Kraut **478**, 219.
Chromoproteide d. Rotalgen, Lemberg **477**, 195.
Cinchonin, Druckhydrierung, v. Braun u. Lemke **478**, 176.
Colanuß, Catechine der —, Freudenberg u. Oehler **483**, 140.
Curtiusscher Abbau in der Pyrrolreihe, Fischer, Süs u. Weilguny **481**, 159.
Cyanide, Komplexe, Reihlen u. Kraut **478**, 219.
Cycloparaffine u. Derivate, Thermochem. Studien, Verkade, Coops, Verkade-Sandbergen u. Maan **477**, 279.
Dehydroergosterin, Windaus, Auhagen, Bergmann u. Butte **477**, 268.
Diacyl-peroxyde, thermische Spaltung, Wieland u. Rasuwajew **480**, 157.
Diazomethan, Methylierung von Alkoholen mittels, Meerwein u. Hinz **484**, 1.
Dibenzal-dihydro-anthracen, Bergmann u. Fujise **480**, 188.
Dibenzoyl-tetraphenyl-äthan, Löwenbein u. Schuster **481**, 106.
9,10-Dihydroanthracen-9-carbonsäure u. 9,10-Dihydroanthracen-9,10,10-tricarbonsäure, Blum-Bergmann **484**, 30.
Dihydrobrucin, Wieland u. Gumlich **482**, 50.
Diphenyläthylen, Dimere des as. —, Bergmann u. Weiss **480**, 49, 59.
Disulfide, Bildung aus Phenolen, Schönberg, v. Vargha u. Paul **483**, 107.
Dithebainon, Goto u. Kitasato **481**, 81.
Eisen(III)-Hydrochinon, Gleichgewicht, Franke **480**, 1.

Digitized by Google

Elektrolytcharakter alkali-organ. Verb., Ziegler u. Wollschitt **479**, 123.
Endo-imine, bicyclische, v. Braun u. Schwarz **481**, 56.
Enzyme, dehydrierende der Milch, Wieland u. Rosenfeld **477**, 32; Wieland u. Macrae **483**, 217.
Ergosterin, Bestrahlungsprodukte, Windaus, Gaede, Köser u. Stein **483**, 17.
Ergosterin, Dehydrierung mit Selen, Diels u. Karstens **478**, 129.
Ergosterin, Einwirkung von Benzopersäure, Windaus u. Lüttringhaus **481**, 119.
Ergosterin, über eine Abbausäure, Reindel u. Niederländer **482**, 264.
Ergosterin, Umsetzungen, Windaus, Auhagen, Bergmann u. Butte **477**, 268.
Ester, Umlagerungen bei d. thermischen Zersetzung, Hückel, Neunhoeffer, Gercke u. Frank **477**, 99.
Fliegenpilz, roter Farbstoff, Kögl u. Erxleben **479**, 11.
Fluorwasserstoff, Einwirkungen von — auf Stärke, Helferich, Stärker u. Peters **482**, 183.
Haftfestigkeit von Alkylen am Benzolkern, v. Auwers u. Janssen, E. **483**, 44.
Harz, von Garcinia Mangostana, Dragendorff **482**, 280.
Hexaphenyl-aceton, vermeintliches, Schlenk u. Bergmann **480**, 183.
Hexaphenyläthan, Dissoziationsgeschwindigkeit, Ziegler, Ewald u. Orth **479**, 277.
Hexosephosphorsäureester, synthetische Josephson u. Proffe **481**, 91.
Hochmolekulare Stoffe, zur Morphologie, Kohlschütter **482**, 75; **484**, 155.
Hochpolymere Verbindungen, Staudinger u. Fleitmann **480**, 92.
Huminsäuren, Abbau, Fuchs u. Stengel **478**, 267.
Hydroaromatische Reihe, Synthesen, Diels u. Adler **478**, 137.
Indazole, Bildung u. Umlagerungsfähigkeit acylierter, Auwers, Ernecke u. Wolter **478**, 154.
Indenreihe, Isomerien, Blum-Bergmann **484**, 26.
Indenreihe, Synthesen, Bergmann u. Weiss **480**, 64.
Indophenin, Steinkopf u. Roch **482**, 251.
Isomoporphyrin, Synthese, Fischer u. Siebert **483**, 1.
Lithiumalkyle, Einwirkung auf Zeridin, Bergmann **483**, 88.
Lithiumalkyle, Synthese einfacher —, Ziegler u. Colonius **479**, 135.
α-Ketole, Autoxydation, Weissberger, Strasser, Schwarze u. Mainz **478**, 112; Weissberger, Schwarze u. Mainz **481**, 68.
Ketoxime, ungesättigte, v. Auwers u. Seyfried **484**, 178.
Knallsäuren, Konstitution d. polymeren, Wieland, Kitasato u. Utzino **478**, 43.
Komplexbildung, Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch — VI., Meerwein u. Hinz **484**, 1.
Kohlenstoff, zur Kenntnis d. „dreiwertigen", Ziegler u. Mathes **479**, 111; Ziegler, Ewald u. Orth **479**, 277.

Digitized by Google

Koniferenharzsäure, Aschan, O. **483**, 124.
Koprorhodin, Fischer, Platz, Helberger u. Niemer **479**, 26.
o-Kresol, Dehydrierung, Goldschmidt, Schulz u. Bernard **478**, 1.
Kröte, Giftstoffe der japanischen —, Wieland u. Vocke **481**, 215.
Mangostan-Sterin, Dragendorff **482**, 280.
Mangostine, Dragendorff **482**, 280.
Mesochlorin, Fischer, Gebhardt u. Rothaas **482**, 1.
Mesoporphyrin IX. Überführung in eine Porphyrin-monopropionsäure, Fischer u. Rothhaas **484**, 85.
Methylierung von Alkoholen mittels Diazomethan, Meerwein u. Hinz **482**, 1.
Methylmangostin, Dragendorff **482**, 280.
Methylenradikale, Auftreten von disubstituierten bei chemischen Reaktionen, Bergmann u. Fujise **483**, 65.
Molekulargewichtbestimmungsmethode, Abänderung d. — nach Barger, Berl u. Hefter **478**, 235; Signer **478**, 246.
Morphinreihe, Teilsynthesen in der —, Schöpf u. Pfeifer **483**, 157.
Morphologie hochmolekularer Stoffe, Kohlschütter **484**, 155.
Muscarufin, Kögl u. Erxleben **479**, 11.
Naphtochinon-phenylhydrazone, Umlagerung, Willstätter, Ulbrich Pogány u. Maimeri **477**, 161.
β-Naphtol, aromatische u. hydroaromatische Halogenverbindungen aus —, Fries u. Schimmelschmidt **484**, 245.
Natrium, Addition an Doppelbindungen, Schlenk u. Bergmann **479**, 58.
Nitrosyle, Reihlen u. Mitarb. **482**, 161.
Oxydation mit Blei-(4)-salzen, Criegée **481**, 263.
Oxydationsvorgänge, Mechanismus der, Wieland u. Frage **477**, 1; Wieland u. Rosenfeld **477**, 32; Wieland u. Macrae **483**, 217.
Oxydation von α-Ketolen, Weissberger **481**, 68.
2-Oxypyridin, Isomerie der Derivate des —s, Räth u. Binz **484**, 52.
2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure, Binz, Räth u. Maier-Bode **478**, 22.
Paprika-Farbstoff, Zechmeister u. v. Cholnoky **478**, 95.
Phäophorbid a, Überführung von — in Phylloerythrin, Fischer u. Süs **482**, 225.
Pentaerythrit, räumliche Anordnung der Atome im —molekül, Orthner u. Freyss **484**, 131.
Pilzcerebrin, Reindel **480**, 76.
Pilzfarbstoffe, Untersuchungen über —, Kögl u. Erxleben **479**, 11; Kögl, Erxleben u. Jänecke **482**, 105; Kögl u. Erxleben **484**, 65.
Phäoporphyrine, Fischer u. Bäumler **480**, 197; Fischer u. Moldenhauer **481**, 132.
Phloroglucite stereoisomere, Lindemann u. Baumann **477**, 78.
Phylloporphyrin, Phylloätioporphyrin u. Verwandte, Synthese, Fischer u. Helberger **480**, 235.
Poly-allylchlorid, Staudinger u. Fleitmann **480**, 92.
Polymerisationsvorgänge, Bergmann u. Weiß **480**, 49.

Digitized by Google

Polyoxy-cyclo-alkane, über die stereoisomeren, Lindemann u. de Lange **483**, 31.
Polyoxymethylenniederschläge aus Lösungen, Kohlschütter **484**, 155.
Polypeptide, Verseifung von — und Benzoyl-aminosäuren, Goldschmidt u. Füner **483**, 190.
Porphin-tripropionsäure, Synthese einer —, ihres Chlorins u. Rhodins, Fischer, Platz, Helberger u. Niemer **479**, 26.
Porphyrine, Einführung des Oxymethyl-, des Methylmalonsäure u. des Propionsäurerestes in —, Fischer u. Riedl **482**, 214; Vorarbeiten zur Ringsynthese von — mit substituierten und ungesätt. Seitenketten, Fischer u. Kutscher **481**, 193.
Porphyrinsynthesen, Fischer u. Rothhaas **481**, 85.
Pseudomorphin, Konstitution, Goto u. Kitasato **481**, 81.
Pseudo-Phylloerythrin, Fischer **481**, 132.
Pyridinkern, Haftfestigkeit d. fünfwertigen Arsens, Binz, Räth u. Maier-Bode **480**, 172.
Pyrogallite, raumisomere, Lindemann u. de Lange **483**, 31.
Pyrroätioporphyrin I, II, III, IV, VI u. VIII, Synthese des —, Fischer u. Schormüller **482**, 232.
Pyrrolreihe, Curtiusscher Abbau in der — I., Fischer, Süs u. Weilguny **481**, 159.
Pyrrolverbindungen mit Aminogruppe und ungesättigter Seitenkette Fischer u. Zeile **483**, 251.
Pyrroporphyrin u. Pyrroätioporphyrin, Synthese, Fischer, Berg u. Schormüller, **480**, 109.
Pyrroporphyrine, Synthesen, Fischer und Berg **482**, 189.
Radikaldissoziation, Löwenstein u. Schuster **481**, 106.
Radikale, freie bei chemischen Reaktionen, Wieland u. Rasuwajew **480**, 157; Schönberg u. v. Vargha **483**, 176.
Resorcite, stereoisomere, Lindemann u. Baumann **477**, 78.
Rodoporphyrin, Synthese, Fischer, Berg u. Schormüller **480**, 109.
Rotenon, Butenandt u. Hildebrandt **477**, 245.
Sättigungsgrad v. C-Doppelbindungen u. Alkalimetalladdition, Schlenk u. Bergmann **479**, 42.
Schellack, Dehydrierung mit Selen, Diels u. Karstens **478**, 129.
Schwefelverbindungen, organische, Schönberg u. Stolpp, **483**, 90.
Seidenfibroin, Goldschmidt u. Strauss **480**, 263.
Selen, Dehydrierungen mit, Diels u. Karstens **478**, 129.
Stärke, Einwirkung von Fluorwasserstoff, Helferich, Stärker u. Peters **482**, 183.
Stereochemie organischer Verbindungen. Pentaerythrit, Orthner u. Freyss **484**, 131.
Sterine der Hefe, Wieland u. Gough **482**, 36.
Strychnos-Alkaloide, Abbausäuren $C_{17}H_{24}O_6O_2$ u. $C_{16}H_{20}O_4N_2$, Wieland u. Münster **480**, 39.
Substitution u. Addition, Meisenheimer u. Link **479**, 211.

Digitized by Google

Substitutionsvorgänge bei doppelt unges. Kohlenwasserstoffen, Neber, Föhr u. Bauer **478**, 197.
Suprasterine, Windaus, Gaede, Köser u. Stein **483**, 17.
Tannin, Konstitution des chinesischen, Schmidt **479**, 1.
Telephorsäure, Konstitution, Kögl, Erxleben u. Jänecke **482**, 105.
7-Tetrahydrochinolin, Druckhydrierung, v. Braun u. Lemke † **478**, 176.
Thionester, Einwirkung von Verbindungen der Diazomethanreihe auf —, Schönberg u. v. Vargha **483**, 176.
Thionkohlensäureester, thermische Umlagerung von —, Schönberg, v. Vargha u. Paul **483**, 107.
Thiophenreihe, Zur Kenntnis des Indophenins, Steinkopf u. Roch **482**, 251.
Triarylmethyle, Ziegler u. Mathes **479**, 111.
Triphenylchlormethan, Reaktion mit Knallsilber, Wieland u. Rosenfeld **484**, 236.
Umlagerungsreaktion in der Kohlehydratgruppe, Josephson u. Proffe **481**, 91.
Valenzproblem des fünfwertigen, elektronegativen Phosphoratoms, Anschütz u. Wenger **482**, 25.
Valenztautomerie ungesättigter Systeme, Wittig u. Wiemer **483**, 144.
Weihrauchöl, Blumann u. Schulz **478**, 303.
Xylindein, Kögl u. Erxleben **484**, 65.
Zimtaldoxime u. Zimtsäurenitrile, v. Auwers u. Seyfried **484**, 212.
Zuckergruppe, Neue Synthesen, I. 1,1-Dialkyl-fruktosen, Ohle u. Hecht **481**, 233. II. 6,6-Dimethyl-galaktose, Ohle u. Dambergis **481**, 255.
Zymosterin, Reindel u. Weickmann **482**, 120.

Digitized by Google

Autorenregister.

Alder, K., siehe O. Diels.
Anschütz, L., und F. Wenger **482**, 25.
Aschan, O. **483**, 124.
Auhagen, E., siehe A. Windaus.
Auwers, K. v., A. Ernecke und E. Wolter **478**, 154.
Auwers, K. v., und E. Janssen **483**, 44.
Auwers, K. v., und M. Seyfried **484**, 178, 212.
Bauer, P., siehe P. W. Neber.
Baumann, H., siehe H. Lindemann.
Bäumler, R., siehe H. Fischer.
Berg, H., siehe H. Fischer.
Bergel, F. **482**, 55.
Bergmann, E., O. Blum-Bergmann und A. Freiherr v. Christiani **483**, 80.
Bergmann, E. und S. Fujise **480**, 188; **483**, 65.
Bergmann, E., siehe W. Schlenk.
Bergmann, E., und H. Weiß **480**, 49. 59. 64.
Bergmann, W., s. A. Windaus.
Berl, E., und O. Hefter **478**, 235.
Bernard, H., siehe St. Goldschmidt.
Bernreuther, E., siehe A. Wohl.
Binz, A., C. Räth und H. Maier-Bode **478**, 22; **480**, 172.
Blumann, A., und L. Schulz **478**, 303.
Blum-Bergmann, O. **484**, 26.
Blum-Bergmann, O., siehe E. Bergmann.
Braun, J. v., u. G. Lemke † **478**, 176.
Braun, J. v., und K. Schwarz **481**, 56.
Butenandt A., und E. Hildebrandt **477**, 245.
Butte, H., siehe A. Windaus.
Cholnoky, L. v., siehe L. Zechmeister.
Christiani, A. Freiherr v., siehe E. Bergmann.
Colonius, H., siehe K. Ziegler.
Coops jr., J., siehe P. E. Verkade.
Criegee, R. **481**, 263.
Dambergis, C., siehe H. Ohle.
Diels, O., u. K. Alder **478**, 137.
Diels, O., u. A. Karstens **478**, 129.
Dorner, O., siehe J. Meisenheimer.
Dragendorff, O. **482**, 280.
Ernecke, A., siehe K. v. Auwers.
Erxleben, H. siehe F. Kögl.
Ewald, L., siehe K. Ziegler.
Fischer, H., und R. Bäumler **480**, 197.
Fischer, H., u. H. Berg, **482**, 189.
Fischer, H., H. Berg und A. Schormüller **480**, 109.
Fischer, H., G. Gebhardt und A. Rothhaas **482**, 1.
Fischer, H., und H. Helberger **480**, 235.
Fischer, H., und W. Kutscher **481**, 193.
Fischer, H., A. Merka und E. Plötz **478**, 283.
Fischer, H., und O. Moldenhauer **478**, 54; **481**, 132.
Fischer, H., K. Platz, H. Helberger und H. Niemer **479**, 26.
Fischer, H., und H. J. Riedl **482**, 214.
Fischer, H. und A. Rothhaas **484**. 85.
Fischer, H., und A. Schormüller **482**, 232.
Fischer, H., u. R. Siebert **483**, 1.
Fischer, H., und O. Süs **482**, 225; **484**, 113.

Digitized by Google

Fischer, H., O. Süs und F. G. Weilguny **481**, 159.
Fischer, H., und K. Zeile **483**, 251.
Fleitmann, Th., siehe H. Staudinger.
Föhr, F., siehe P. W. Neber.
Frage, K., siehe H. Wieland.
Frank, E., siehe W. Hückel.
Franke, W. **480**, 1.
Freudenberg, K., u. L. Oehler **483**, 140.
Freyss, G., siehe L. Orthner.
Fries, K., und K. Schimmelschmidt **484**, 245.
Fuchs, W., u. W. Stengel **478**, 267.
Fujise, S., siehe E. Bergmann.
Füner, W., siehe St. Goldschmidt.
Gaede, J., siehe A. Windaus.
Gebhardt, H., siehe H. Fischer.
Gercke, A., siehe W. Hückel.
Goldschmidt, St., u. W. Füner **483**, 190.
Goldschmidt, S., E. Schulz und H. Bernard **478**, 1.
Goldschmidt, St., u. K. Strauß **480**, 263.
Goto K., u. Z. Kitasato **481**, 81.
Gough, G. A. C., siehe H. Wieland.
Gruhl, A., siehe H. Reihlen.
Gumlich, W., siehe H. Wieland.
Hecht, O., siehe H. Ohle.
Helberger, H., siehe H. Fischer.
Hefter, O., siehe E. Berl.
Helferich, B., A. Stärker und O. Peters **482**, 189.
Heßling, G. v., siehe H. Reihlen.
Hildebrandt, F., siehe A. Butenandt.
Hinz, G., siehe H. Meerwein.
Hoshino, T., siehe H. Wieland.
Houben, J., und E. Pfankuch **483**, 271.
Hückel, W., O. Neunhoeffer, A. Gercke und E. Frank **477**, 99.
Jänecke, L., siehe F. Kögl.
Janssen, E., siehe K. v. Auwers.
Josephson, K., und S. Proffe **481**, 91.
Karstens, A., siehe O. Diels.
Kirssanow, A. W., siehe A. E. Tschitschibabin.
Kitasato, Z., siehe K. Goto.
Kitasato, Z., siehe H. Wieland.
Kögl, F., und H. Erxleben **479**, 11; **484**, 65.
Kögl, F., H. Erxleben und L. Jänecke **482**, 105.
Kögl, F., und J. J. Postowsky **480**, 280.
Kohlschütter, H. W. **482**, 75; **484**, 155.
Köser, J., siehe A. Windaus.
Kraut, F., siehe H. Reihlen.
Kutscher, W., siehe H. Fischer.
Lange, A. de, siehe H. Lindemann.
Lemberg, R. **477**, 195.
Lemke †, G., siehe J. v. Braun.
Lieser, Th. **483**, 132.
Lindemann, H., und H. Baumann **477**, 78.
Lindemann, H., u. A. de Lange **483**, 31.
Link, J., siehe J. Meisenheimer.
Löwenbein, A., u. L. Schuster **481**, 106.
Lüttringhaus, A., siehe A. Windaus.
Maan, C. J., siehe P. E. Verkade.
Macrae, Th. F., siehe H. Wieland.
Maier-Bode, H., siehe A. Binz.
Maimeri, C., siehe R. Willstätter.

Digitized by Google

Mainz, H., siehe A. Weißberger.
Mathes, W., siehe K. Ziegler.
Meerwein, H., und G. Hinz **484**, 1.
Meisenheimer, J., und O. Dorner **482**, 130.
Meisenheimer, J., und J. Link **479**, 211.
Merka, A., siehe H. Fischer.
Moldenhauer, O., siehe H. Fischer.
Münster, W., siehe H. Wieland.
Neber, P. W., F. Föhr und P. Bauer **478**, 197.
Neunhoeffer, O., siehe W. Hückel.
Niederländer, K., siehe F. Reindel.
Niemer, H., siehe H. Fischer.
Oehler, L., siehe K. Freudenberg.
Ohle, H., und C. Dambergis **481**, 255.
Ohle, H., und O. Hecht **481**, 233.
Orth, Ph., siehe K. Ziegler.
Orthner, L., u. G. Freyss **484**, 131.
Paul, W., siehe A. Schönberg.
Perrey, H., siehe C. Schöpf.
Peters, O., siehe B. Helferich.
Pfankuch, E., siehe J. Houben.
Pfeifer, Th., siehe C. Schöpf.
Pfrengle, O., siehe H. Reihlen.
Platz, K., siehe H. Fischer.
Plötz, E., siehe H. Plötz.
Pogány, B., siehe R. Willstätter.
Postowsky, J. J., siehe F. Kögl.
Proffe, S., siehe K. Josephson.
Rasuwajew, G., siehe H. Wieland.
Räth, C. **484**, 52.
Räth, C., siehe A. Binz.
Reihlen, H., A. Gruhl, H. v. Heßling und O. Pfrengle **482**, 161.
Reihlen, H. u. F. Kraut **478**, 219.
Reindel, F. **480**, 76.
Reindel, F., und K. Niederländer **482**, 147.
Reindel, F., und A. Weickmann **482**, 120.
Riedl, H. J., siehe H. Fischer.
Roch, J., siehe W. Steinkopf.
Rosenfeld, B., siehe H. Wieland.
Rothhaas, A., siehe H. Fischer.
Rudenko, M. G., siehe A. E. Tschitschibabin.
Schäfer, O., siehe K. Ziegler.
Schimmelschmidt, K., siehe K. Fries.
Schlenk, W. und E. Bergmann **479**, 42, 58, 78; **480**, 183.
Schmidt, O. Th. **479**, 1; **483**, 115.
Schönberg, A., und Th. Stolpp **483**, 90.
Schönberg, A., u. L. v. Vargha **483**, 176.
Schönberg, A., L. v. Vargha und W. Paul **483**, 107.
Schöpf, C., und H. Perrey **483**, 169.
Schöpf, C., und Th. Pfeifer **483**, 157.
Schormüller, A., siehe H. Fischer.
Schulz, E., siehe A. Blumann.
Schulz, E., siehe St. Goldschmidt.
Schuster, L., siehe A. Löwenbein.
Schwarz, K., siehe J. v. Braun.
Schwarze, W., siehe A. Weißberger.
Seyfried, M., s. K. v. Auwers.
Siebert, R., siehe H. Fischer.
Signer, R. **478**, 246.
Stärker, A., siehe B. Helferich.
Staudinger, H., und Th. Fleitmann **480**, 92.
Steinkopf, W., und J. Roch **482**, 251.

Digitized by Google

Stein, G., siehe A. Windaus.
Stengel, W., siehe W. Fuchs.
Stolpp, Th., siehe A. Schönberg.
Strasser, E., siehe A. Weissberger.
Strauß, K., siehe St. Goldschmidt.
Süs, O., siehe H. Fischer.
Tschitschibabin, A. E., A. W. Kirssanow, M. H. Rudenko **479**, 303.
Ulbrich, E., siehe R. Willstätter.
Utzino, S., siehe H. Wieland.
Vargha, L. v., siehe A. Schönberg.
Verkade, P. E., J. Coops jr., A. Verkade-Sandbergen und C. J. Maan **477**, 279. 289.
Verkade-Sandbergen, A., siehe P. E. Verkade.
Vocke, F., siehe H. Wieland.
Weickmann, A., siehe F. Reindel.
Weilguny, F. G., siehe H Fischer.
Weiß, H., siehe E. Bergmann.
Weißberger, A., W. Schwarze und H. Mainz **481**, 68.
Weissberger, A., E. Strasser, H. Mainz und W. Schwarze **478**, 112.
Wenger, F., siehe L. Anschütz.
Wertyporoch, E., siehe A. Wohl.
Wieland, H., u. K. Frage **477**, 1.
Wieland, H., und G. A. C. Gough **482**, 36.
Wieland, H, und W. Gumlich **482**, 50.
Wieland, H., und T. Hoshino **479**, 179.
Wieland, H., Z. Kitasato und S. Utzino **478**, 43.
Wieland, H., und Th. F. Macrae **483**, 217.
Wieland, H., und W. Münster **480**, 39.
Wieland, H., und G. Rasuwajew **480**, 157.
Wieland, H., und B. Rosenfeld **477**, 32.
Wieland, H., u. F. Vocke **481**, 215.
Willstätter, R., E. Ulbrich, L. Pogány und C. Maimeri **477**, 161.
Windaus, A., E. Auhagen, W. Bergmann und H. Butte **477**, 268.
Windaus, A., J. Gaede, J. Köser und G. Stein **483**, 17.
Windaus, A., und A. Lüttringhaus **481**, 119.
Wittig, G., und W. Wiemer **483**, 144.
Wohl, A., und E. Bernreuther **481**, 1.
Wohl, A., und E. Wertyporoch **481**, 30.
Wollschitt, H., s. K. Ziegler.
Wolter, E., siehe K. v. Auwers.
Zechmeister, L., und L. v. Cholnoky **478**, 95; **481**, 43.
Zeile, K., siehe H. Fischer.
Ziegler, K., und H. Colonius **479**, 135.
Ziegler, K., L. Ewald und Ph. Orth **479**, 277.
Ziegler, K., und W. Mathes **479**, 111.
Ziegler, K., u. O. Schäfer **479**, 150.
Ziegler, K., und H. Wollschitt **479**, 90, 123.

(Abgeschlossen am 20. Dezember 1930.)

Digitized by Google